



**UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID**

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química

**TESIS DOCTORAL**

**DESARROLLO DEL PROCESO DE MOLDEO  
POR INYECCIÓN DE POLVOS PARA LA  
OBTENCIÓN DE PIEZAS DE ALUMINA.  
APLICACIÓN A LA PRODUCCIÓN DE  
BRACKETS DENTALES**

**Autora: Patricia N. Thomas Vielma**

**Directores: Dr. Alejandro Várez Alvarez**

**Dra. Belén Levenfeld Laredo**

Leganés, 2008

# TESIS DOCTORAL

## **Desarrollo del Proceso de Moldeo por Inyección de Polvos para La obtención de Piezas de Alúmina. Aplicación a la Producción de Brackets Dentales**

Autor: Patricia Thomas Vielma

Director/es: Dr. Alejandro Várez Álvarez  
Dra. Belén Levenfeld Laredo

Firma del Tribunal Calificador:

Firma

Presidente:

Vocal:

Vocal:

Vocal:

Secretario:

Calificación:

*A mi hija Paula.*

*Hija, tu sonrisa es mi mayor motivación y recompensa*





## AGRADECIMIENTOS

*La realización de esta Tesis Doctoral ha sido una experiencia enriquecedora desde el punto de vista profesional y personal. He tenido la satisfacción de poder trabajar en un tema apasionante como lo es el mundo de los materiales y la gran suerte de haber tenido como Directores de Tesis a dos personas de una gran calidad humana y profesional, Dr. Alejandro Várez y Dra. Belén Levenfeld, a quienes quiero agradecer todo su apoyo y asesoría. Gracias también por estar siempre ahí cuando tuve alguna dificultad a nivel personal.*

*A “Mariu del Valle” por haberme ofrecido su amistad y apoyo en todo momento. A “Mariolation” por aportarme siempre una visión positiva de las cosas. A mis compañeritos de despacho: Belén, gracias por esa gran ayuda que me ofreciste en los momentos de mayor estrés. A Javi porque siempre llega con una dosis de energía positiva. A “Yisus” por su colaboración y por marearme todos los días con el baloncesto. Quiero agradecer especialmente a Blanca por toda su colaboración y el entusiasmo que me transmitió en los días de mayor agotamiento. A Marta, y a mis excompañeras de despacho: Teresa, Bea, Gema y Elena con quienes he contado en todo momento. A mis “predecesoras”, Elena y Gemma por su ayuda. A Luz y a Maru porque hemos vivido juntas estos días de estrés.*

*También quiero agradecer a Cristina porque su constancia y dedicación profesional siempre quedan reflejadas en nuestras Tesis. Y en general, quiero dar las gracias a todos los Becarios, Técnicos, Profesores y Secretaria del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid por haberme ayudado de diversas maneras.*

*La realización de esta Tesis ha sido posible gracias a la empresa EuroOrtodoncia S.L., y por eso quiero hacer un reconocimiento especial al Dr. Alberto Cervera por su financiación y apoyo técnico, también quiero dar las gracias a Ignacio García por estar siempre dispuesto a ayudarme con la mejor disposición.*

*El proceso de Microinyección se llevó a cabo gracias a la colaboración del personal del Centro de Micro y Nanotecnologías de Tekniker bajo la supervisión del Sr. Sabino Azcárate y con la ayuda de José Ignacio Esmoris.*

*Quiero agradecer también a los centros donde he realizado las estancias: Departamento de Materiales de la Queen Mary University of London y especialmente al profesor Julian Evans por haber aportado su experiencia a algunos aspectos de esta Tesis y al Grupo de Polímeros*

*del Departamento de Ciencia de los Materiales de la Universidad Simón Bolívar de Venezuela, especialmente al profesor Alejandro Müller y al Dr. Tomás Lorenzo por su contribución a la parte de caracterización térmica de las mezclas..*

*A La Fundación Universidad Carlos III de Madrid por su financiación durante el desarrollo de esta Tesis.*

*A la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de la Universidad Politécnica de Madrid y al profesor José Ignacio Pastor por su contribución en la parte de propiedades mecánicas.*

*Y finalmente, pero en primer lugar en mi corazón, quiero dar las gracias a mi madre por haberme enseñado a tener constancia y dedicación para alcanzar los objetivos...mami, gracias por estar siempre cuando te necesito. A mi esposo por ser mi gran apoyo y por las noches que dormimos escasas horas para poder ver culminado este libro. A mis hermanos, a quienes admiro y son mi ejemplo a seguir y a mi padre que, aunque ya no esté, me inculcó los valores morales que siempre tengo presentes en cada aspecto de mi vida.*

*Gracias a todos!*

# INDICE

---

---

<b>RESUMEN.....</b>	<b>7</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>11</b>
<b>1.1. TECNOLOGÍA DEL MOLDEO POR INYECCIÓN DE POLVOS.....</b>	<b>11</b>
1.1.1. Antecedentes.....	11
1.1.2. Etapas del Proceso.....	12
1.1.2.1. Materia Prima.....	13
1.1.2.2. Mezcla.....	21
1.1.2.3. Inyección.....	29
1.1.2.4. Eliminación del sistema ligante.....	31
1.1.2.5. Sinterización.....	33
1.1.3. Ventajas y limitaciones del Proceso PIM.....	35
1.1.4. Comparación de la tecnología PIM con la técnica de compactación Uniaxial (CU).....	36
1.1.5. Micro inyección de polvos ( $\mu$ PIM).....	37
<b>1.2. ALÚMINA.....</b>	<b>40</b>
1.2.1. Características y Aplicaciones.....	40
1.2.2. Sinterización.....	41
1.2.3. Moldeo Por Inyección de Alúmina.....	44
<b>1.3. “BRACKETS” DENTALES.....</b>	<b>47</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>61</b>
<b>3. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>65</b>
<b>3.1. MATERIALES.....</b>	<b>65</b>
3.1.1. Polvo de alúmina.....	65
3.1.2. Sistema ligante.....	68
<b>3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>72</b>
3.2.1. Producción de Piezas de Alúmina mediante Moldeo por Inyección de Cerámicos (CIM) .....	74
3.2.1.1. Obtención y Caracterización del sistema ligante.....	74
3.2.1.1.1. Obtención del Sistema Ligante.....	74
3.2.1.1.2. Caracterización térmica del sistema ligante.....	75
a) Análisis Térmico mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	75
b) Análisis Mediante la Técnica de Autonucleación y Recocidos Sucesivos (SSA) .....	76
c) Análisis termogravimétrico (TGA).....	80
3.2.1.2. Obtención y Caracterización de los “feedstocks”.....	80

---

---

3.2.1.2.1. Obtención de los “feedstocks”.....	80
3.2.1.2.2. Evaluación de la Homogeneidad.....	82
3.2.1.2.3. Determinación de la Carga Crítica en Volumen de Polvo (CCVP).....	83
3.2.1.3. Caracterización reológica de las Mezclas.....	87
3.2.1.4. Inyección y Caracterización de las Piezas en Verde.....	91
3.2.1.4.1. Inyección.....	91
3.2.1.4.2. Caracterización de las Piezas en Verde.....	94
3.2.1.5. Eliminación del Sistema Ligante.....	97
a) Diseño del ciclo térmico.....	97
b) Eliminación con disolventes.....	97
3.2.1.6. Sinterización y Propiedades Finales.....	99
3.2.2. Conformado de Piezas de Alúmina Mediante Compactación Uniaxial (CU).....	102
3.2.2.1. Obtención de las Piezas.....	102
3.2.2.2. Eliminación del aglutinante.....	103
3.2.2.3. Sinterización y Propiedades Finales.....	103
3.2.3. Conformado del Polvo Mediante Microinyección de Polvos para la Producción de “Brackets” Dentales.....	104
3.2.3.1. Tecnología de Microinyección de Polvos ( $\mu$ PIM).....	104
3.2.3.1.1. Inyección.....	104
3.2.3.1.2. Eliminación del Ligante.....	107
3.2.3.1.3. Sinterización y Propiedades Finales.....	107
3.2.3.2. Compactación Uniaxial (CU).....	108
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>115</b>
<b>4.1. CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE.....</b>	<b>115</b>
4.1.1. Evaluación del Par de Torsión.....	115
4.1.2. Caracterización Térmica.....	121
a) Análisis Térmico Mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	121
b) Análisis Mediante la Técnica de Autonucleación y Recocidos Sucesivos (SSA).....	132
c) Parámetro de Interacción de Flory-Huggins.....	143
d) Análisis Termogravimétrico (TGA).....	149
4.1.3. Caracterización Reológica del Sistema Ligante.....	155
<b>4.2. CARACTERIZACIÓN DEL “FEEDSTOCK”.....</b>	<b>169</b>
4.2.1. Evaluación del Par de Torsión.....	169
4.2.2. Evaluación de la Homogeneidad.....	171
a) Densidad.....	171

---

b) Curvas P vs t.....	172
4.2.3 Caracterización Reológica.....	174
a) Efecto de la velocidad de Cizalla en la viscosidad: Índice de flujo de la Ley de Potencias “n”.....	175
b) Esfuerzo umbral.....	179
c) Efecto de la de la Temperatura en la viscosidad: Cálculo de la Energía de Activación .....	182
d) Carga Crítica de Polvo (CCVP).....	184
d.1) Densidad del Polvo Vibrado (“Tap Density”).....	185
d.2) Método de Absorción de Aceite.....	186
d.3) Modelos Reológicos.....	188
e) Moldabilidad: Índice general Reológico .....	193
<b>4.3. INYECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS</b>	
<b>EN VERDE.....</b>	<b>196</b>
4.3.1. Optimización de las condiciones de Inyección.....	196
a) Perfil de Temperaturas del molde y del cilindro.....	197
b) Volumen de Inyección.....	200
c) Velocidad de Inyección.....	203
d) Post-Presión.....	206
4.3.2. Caracterización de las Piezas en verde.....	210
a) Densidad.....	210
b) Radiografías .....	212
c) Resistencia en verde .....	212
d) Microestructura .....	215
<b>4.4. ELIMINACIÓN DEL LIGANTE.....</b>	<b>217</b>
4.4.1. Eliminación térmica.....	217
4.4.2. Eliminación con Disolventes.....	221
<b>4.5. SINTERIZACIÓN.....</b>	<b>231</b>
4.5.1. Influencia de la Técnica de conformado.....	231
4.5.2. Efecto de la Carga de Polvo.....	239
4.5.3. Efecto de la Presión de inyección.....	244
4.5.4. Determinación del tiempo de Sinterización.....	248
4.5.5. Propiedades Mecánicas.....	249
a) Módulo de Elasticidad.....	249
b) Modulo de Cizalla.....	251
c) Coeficiente de poisson.....	251
d) Resistencia a Flexión.....	252
<b>4.6. APLICACIÓN EN ORTODONCIA: “BRACKETS” DENTALES.....</b>	<b>254</b>
4.6.1. Inyección.....	254

---

4.6.2. Eliminación del Ligante.....	256
4.6.3. Sinterización y Propiedades Finales.....	259
a) Sinterización.....	259
b) Ensayos de Adhesión.....	262
c) Citotoxicidad .....	263
<b>5. CONCLUSIONES.....</b>	<b>273</b>





---

# RESUMEN

En la presente Tesis Doctoral se ha desarrollado el proceso de moldeo por inyección de polvos para la obtención de piezas de alúmina con aplicaciones en ortodoncia.

En primer lugar se formuló un sistema ligante constituido por polietileno de alta densidad (HDPE), parafina (PW) y ácido esteárico (SA). Para ello se estudió la miscibilidad de dos tipos de ceras, comúnmente empleadas en el proceso PIM, con el polietileno de alta densidad (HDPE) mediante la técnica de autonucleación y recocidos sucesivos (SSA) que permitió fraccionar al polímero en presencia de la cera. A continuación se caracterizaron reológicamente las mezclas y se evaluó el efecto del ácido esteárico. Con el sistema ligante desarrollado se prepararon mezclas polvo-ligante denominadas “feedstocks” con diferentes contenidos de alúmina. El estudio reológico permitió determinar la idoneidad de las mezclas para el proceso de inyección, mostrando todas ellas un comportamiento pseudoplástico con viscosidades inferiores a 1000 Pa.s en los intervalos de cizalla usualmente alcanzados durante el proceso. Los parámetros de inyección se optimizaron para obtener piezas en verde libres de defectos y con buenas propiedades que permitieran su manipulación en las siguientes etapas. En base al análisis térmico del sistema ligante se diseñaron ciclos de eliminación térmicos y combinados de extracción con disolventes seguido de un ciclo térmico para obtener piezas en marrón libres de defectos en tiempos razonables. Los menores tiempos de eliminación se lograron con el ciclo combinado. También se estudió de forma sistemática el efecto de la carga sobre la sinterización y las propiedades mecánicas de las piezas. Los mejores resultados se obtuvieron para las mezclas con mayor carga cerámica, esto es, para los sistemas cargados con un 58 y 60% en volumen de alúmina no observándose diferencias apreciables entre ellos.

Adicionalmente se obtuvieron piezas de alúmina mediante compactación uniaxial. Las densidades obtenidas son similares a las alcanzadas por las piezas inyectadas (97.8%). Sin embargo, el análisis microestructural y la variación dimensional revelaron un mayor carácter anisótropo de las piezas compactadas lo que se vio reflejado en unas propiedades mecánicas inferiores.

Finalmente, y a partir del estudio desarrollado, se han obtenido por primera vez “brackets” dentales de alúmina mediante micro-inyección de polvos ( $\mu$ PIM) con un buen acabado superficial que mostraron un buen desempeño en ensayos de adhesión.



# **CAPITULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**

---



# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1. TECNOLOGÍA DEL MOLDEO POR INYECCIÓN DE POLVOS

#### 1.1.1. ANTECEDENTES

La Tecnología de moldeo por inyección de polvos (PIM) combina las ventajas de la inyección de plásticos convencional con la obtención de piezas metálicas o cerámicas mediante pulvimetalurgia.<sup>1</sup>

Su origen se remonta a principios de 1920 cuando ya se habían producido algunas piezas cerámicas por esta vía<sup>2</sup>. De hecho, en 1929 ya se había concedido la primera patente<sup>3</sup> de producción de piezas cerámicas mediante moldeo por inyección. En 1933 la concesión de otra patente<sup>4</sup> en el Reino Unido, conjuntamente con el crecimiento de la industria del automóvil en Estados Unidos, contribuyeron a impulsar la tecnología PIM. En 1937 la empresa General Motors se encontraba produciendo bujías en grandes volúmenes mediante PIM.

Entre 1940 y 1950 la tecnología siguió evolucionando en Alemania, Inglaterra, Japón, y en los Estados Unidos, esta vez el interés se centraba en los tipos de sistema

ligante, su reología y la precisión dimensional alcanzada en piezas refractarias, aislantes de bujías y algunos objetos de porcelana, también se producían algunas piezas de alúmina pero la tecnología continuaba protegida por patentes. El siguiente paso en la tecnología PIM lo marcaron la industria textil y la industria de la soldadura entre 1950 y 1960. En la primera la sustitución de guías metálicas por cerámicas para evitar el excesivo desgaste y en la segunda el empleo de boquillas cerámicas de geometría muy complicada. Adicionalmente, se producían partes electrónicas, bujes y dados de trefilado. Sin embargo, pese a la aplicación exitosa del proceso PIM a la producción de un gran número de piezas, el mercado continuaba fragmentado y relativamente pequeño.

En 1970 la Agencia de Proyectos de Investigación Avanzada del Departamento de Defensa de Estados Unidos inició un programa para demostrar el uso de materiales cerámicos en motores calientes. Se investigaba sobre el uso de carburos y nitruros de silicio en motores de turbinas y diesel. Se requería producir piezas con formas complejas, tolerancias estrechas con alta fiabilidad y que pudieran ser producidas en volúmenes relativamente altos a precios competitivos. Estos requerimientos enfocaron nuevamente el interés sobre la tecnología PIM<sup>5</sup>.

La concesión de dos premios<sup>6</sup> en 1979 despertó nuevamente el interés por el proceso: uno fue a la producción de un tornillo sellante empleado en aerolíneas comerciales y otro fue a la cámara de propulsión para el motor de un cohete espacial.

La vigencia de la tecnología PIM se mantiene hasta la fecha y debido a la procesabilidad de casi cualquier tipo de materiales cerámicos o metálicos el interés se enfoca en el desarrollo de nuevos materiales, aditivos y sistemas ligantes que permitan la producción de formas. Las áreas que se benefician de esta tecnología son diversas: la industria electrónica, del riego, médica, dental, del automóvil, aeroespacial, etc.

### 1.1.2. ETAPAS DEL PROCESO.

Las etapas del proceso PIM se pueden apreciar en el esquema mostrado en la figura 1.1. El proceso empieza con la selección de la materia prima adecuada constituida por polvos cerámicos o metálicos, un sistema ligante normalmente formado por polímeros termoplásticos y algunos aditivos que mejoran el flujo. El polvo, en una proporción entre el 55% y 75%, y el sistema ligante se **mezclan** bajo condiciones adecuadas hasta producir una mezcla homogénea denominada **“feedstock”** que será empleada en la etapa de **moldeo por inyección**. En esta etapa el **“feedstock”** se

funde y se obliga a entrar a presión en la cavidad de un molde del cual adquiere la forma y se obtiene la llamada **“pieza en verde”**. Esta pieza posee una forma muy parecida a la final, pero aún contiene el sistema ligante orgánico que ha servido como vehículo durante la etapa de inyección y debe ser eliminado. La **eliminación del ligante** se puede hacer de varias formas, siendo la eliminación térmica la más comúnmente empleada. La pieza obtenida tras esta etapa se denomina **pieza en marrón**, que posee una alta porosidad y baja resistencia ya que las partículas permanecen unidas por interacciones débiles. Finalmente, la etapa de **sinterización** permite la densificación de la pieza para adquirir las propiedades mecánicas deseadas.

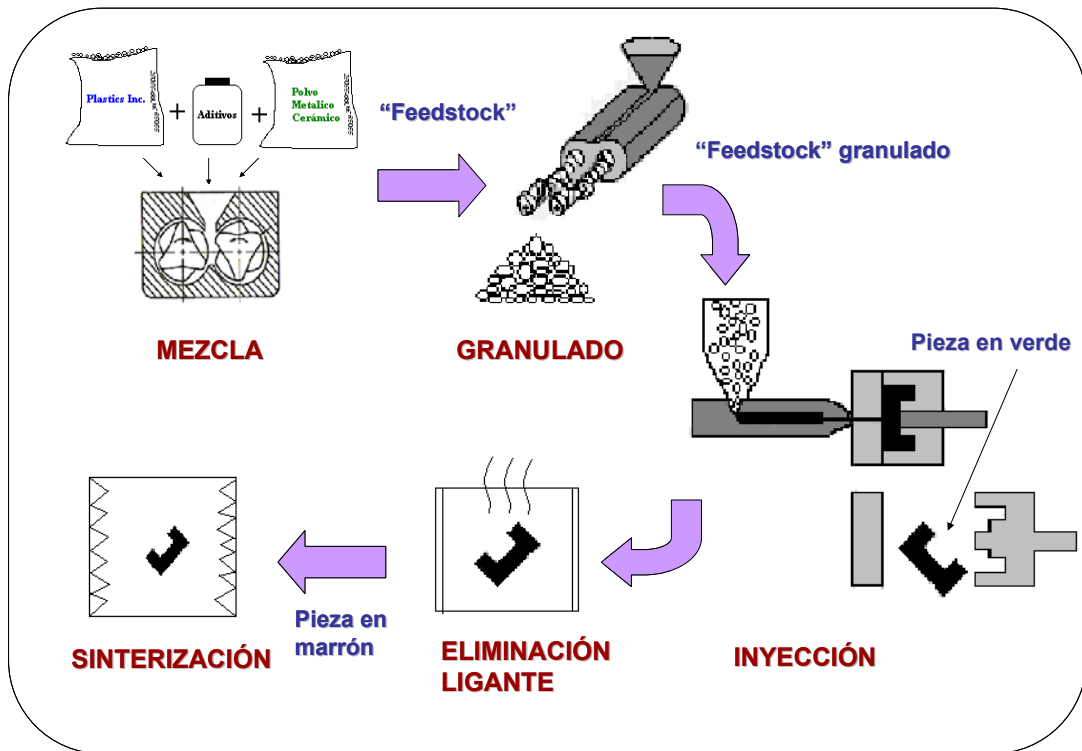


Figura 1.1.-Esquema del proceso PIM

#### 1.1.2.1. Materias Primas.

La selección del material adecuado para una aplicación en particular determina el éxito del proceso. Se denomina MIM (del inglés Metal Injection Moulding) cuando se procesan polvos metálicos y CIM (del inglés, Ceramic Injection Moulding) cuando se conforman polvos cerámicos. A continuación se detallan algunas de las características de los polvos y de los sistemas ligantes para PIM.

**a) Polvo.**

A la hora de elegir el polvo a emplear durante el proceso existen una serie de factores que se deben tener en cuenta:

- **Tamaño de partícula:** El polvo de tamaño de partícula pequeño es beneficioso en la etapa de sinterización. Un tamaño fino le confiere al polvo una energía libre superficial alta para la sinterización y facilita el transporte de masas por las bajas distancias de difusión. Desafortunadamente las características del polvo que son ventajosas para un fin suelen tener un efecto adverso en alguna otra etapa del proceso, por ejemplo mientras más pequeñas son las partículas la viscosidad de la mezcla polvo-ligante aumenta lo que puede limitar la carga de polvo. Por otro lado un tamaño de polvo pequeño ralentiza el proceso de eliminación del ligante<sup>1,7-9</sup>. Otro de los problemas de trabajar con polvos finos es su tendencia a aglomerarse. A medida que disminuye el tamaño del polvo aumenta la relación superficie/volumen y los efectos de la superficie empiezan a influir sobre el comportamiento de partícula. Las fuerzas electrostáticas, de Van der Waals y puentes de hidrógeno causados por la humedad adsorbida producen aglomerados resistentes de partículas. Dichos aglomerados poseen una alta porosidad, producen unas propiedades de flujo deficientes y disminuyen la densidad de empaquetamiento. Por eso la etapa de mezclado debe ser capaz de romper dichos aglomerados. Se cree que los aglomerados residuales controlan el tamaño de defecto en las cerámicas sinterizadas por dos posibles razones: sinterización diferencial, o porque los poros con alto grado de coordinación de grano residen en las uniones de los aglomerados y son muy estables. Una pequeña proporción de fuertes aglomerados tiene una desproporcionada influencia en la resistencia. Los tamaños de partícula empleado en PIM suelen ser inferiores a 20  $\mu\text{m}$ .
- **Morfología:** La carga cerámica que se puede añadir a una matriz de ligante para lograr una buena densidad en verde y alta precisión dimensional en la pieza final depende de las características de empaquetamiento de las partículas. En general, las partículas esféricas poseen las mayores densidades de empaquetamiento, una menor viscosidad y mayor fluidez de la mezcla.<sup>1,7,10</sup>
- **Distribución de Tamaño de Partícula:** Una distribución amplia de tamaños de partícula produce altas densidades de empaquetamiento ya que permite que las partículas más pequeñas se sitúen en los huecos existentes entre las partículas grandes. En el caso del “feedstock”, para una misma viscosidad, se



puede incluir una mayor carga cerámica si se tiene una distribución de tamaños multimodal. La distribución de tamaños se puede ampliar mezclando dos o más tipos de tamaño de partícula. Uno de los efectos negativos de poseer polvos multimodales se encuentra en la sinterización ya que incrementan la fuerza impulsora necesaria para el crecimiento de grano.

La tabla 1.1 resume las características de los polvos empleados en PIM y cómo afectan las distintas etapas.

**Tabla 1.1.-** Características de los polvos y su efecto sobre las etapas del proceso PIM (efecto positivo (+) efecto negativo (-))<sup>1</sup>

Característica	Efecto en el Proceso
<b>Tamaño pequeño de Partícula</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ Sinterización rápida</li> <li>+ Menores defectos durante el moldeo</li> <li>+ Mayor retención de forma</li> <li>- Eliminación del ligante más lenta</li> <li>- Mayor coste</li> <li>- Mayor contaminación</li> <li>- Mayor contracción durante la sinterización</li> <li>- Alta viscosidad de la mezcla polvo-ligante</li> <li>- Mayor aglomeración</li> </ul>
<b>Morfología Esférica</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ Altas densidades de empaquetamiento</li> <li>+ Baja viscosidad de la mezcla polvo-ligante</li> <li>- Poca retención de forma durante la eliminación</li> <li>- Baja resistencia del compacto</li> </ul>
<b>Distribución Amplia de Tamaños de Partícula</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ Alta densidad de empaquetamiento</li> <li>+ Menor contracción durante la sinterización</li> <li>- Eliminación de ligante más lenta</li> <li>- Mayor tendencia a segregación de tamaños</li> <li>- Microestructura heterogénea</li> </ul>

Finalmente, la tabla 1.2 resume el tipo de polvos conformado mediante la tecnología PIM y su aplicación.

**Tabla 1.2.-Principales familias de materiales procesables mediante PIM<sup>9\*</sup>**

Familia de materiales	Aplicaciones	Aleaciones	Aspectos relevantes
Aceros inoxidables, aceros de herramientas, Titanio, Cobre	Médicas, electrónicas, herramientas, artículos deportivos, aeroespacial, productos de consumo	17-4PH	Buena resistencia, térmicamente tratable, procesabilidad
		316L	Resistencia a la corrosión, alargamiento, procesabilidad
		410L, 420L, 440C	Dureza, resistencia al desgaste, térmicamente tratable
		430L	Respuesta magnética
		Ti-6Al-4V	Ligeros, alta resistencia
		W-Cu, Mo-Cu	Alta conductividad térmica, bajo coef. Expansión térmica
		WC-10Co	Alta tenacidad
		W-Ni-Cu, W-Ni-Fe	Alta densidad
Cerámicas	Aplicaciones de desgaste, boquillas, esférulas	Alumina	Bajo coste
		Zircona	Alta resistencia al desgaste
		Carburo de silicio	Alta resistencia al desgaste
		Nitruro de silicio	Altas prestaciones

\*tabla resumida

## b) Sistema Ligante

El sistema ligante constituye el vehículo orgánico que aporta fluidez a la mezcla polvo-ligante y permitirá el conformado mediante moldeo por inyección, asimismo impartirá cohesión a las partículas de polvo en la fase previa a la sinterización<sup>11</sup>. El ligante influye en el empaquetamiento de las partículas, aglomeración, la reología de la mezcla, el moldeo, la eliminación y la precisión dimensional de la pieza final.

El primer requerimiento del ligante es que aporte al “*feedstock*” una viscosidad adecuada para permitir el flujo y empaquetamiento de las partículas dentro de la cavidad. Durante la etapa de inyección se puede producir un llenado incompleto de la cavidad del molde si la viscosidad del “*feedstock*” es muy alta. Por otro lado, si la viscosidad es muy baja se producen segregaciones de polvo ocasionando un llenado no uniforme<sup>12,13</sup>. La adición del polvo al ligante aumenta la viscosidad entre unas 10 y 10.000 veces, y ésta no debe superar los 1000 Pa.s a la temperatura de moldeo por lo

que la viscosidad de un ligante para PIM debe estar aproximadamente entre 10-100 Pa.s<sup>14</sup>

Otro factor importante es evitar la separación polvo-ligante, ya que puede ocasionar unas pobres propiedades del “*feedstock*”, aglomeración y densidad en verde heterogénea. Para evitar la separación, el ligante tener un ángulo de contacto bajo para lograr una buena mojabilidad de la superficie del polvo<sup>15</sup>. Normalmente esto se resuelve añadiendo agentes interfaciales que pueden crear un puente entre el polvo y el ligante haciendo posible incrementar el contenido de sólidos en el “*feedstock*” sin incrementar se la viscosidad.

La tabla 1.3 resume algunas de las características que debe reunir un sistema ligante para ser empleado en PIM.

El sistema ligante generalmente es multicomponente y suele estar constituido por un polímero que aporta resistencia, un componente de bajo peso molecular que puede ser eliminado en la primera fase de la extracción del ligante y un surfactante que actúa como puente entre el polvo y el ligante.

De acuerdo al componente mayoritario, los sistemas ligantes se pueden agrupar principalmente en: basados en polímeros termoplásticos, basados en polímeros termoestables, basados en ceras.

- Polímeros termoplásticos: Entre los polímeros semicristalinos ampliamente usados en PIM se encuentran el polietileno (PE), polipropileno (PP), polietilenglicol (PEG) y entre los amorfos el poliestireno y el EVA.

Los sistemas ligantes basados en polímeros termoplásticos son los más usados y entendidos. A diferencia de los termoestables, no sufren ninguna reacción de entrecruzamiento durante o después del moldeo por lo que pueden fundirse nuevamente y volver a ser procesados. Esto permite la reciclabilidad de las piezas en verde. Los materiales termoplásticos suelen combinarse con ceras que disminuyen la viscosidad y mejoran la eliminación mediante la apertura de poros en la fase inicial de esta etapa.

- Polímeros termoestables: son endurecidos irreversiblemente durante el proceso de entrecruzamiento o curado y suelen ser frágiles. Su dureza y rigidez puede ser controlada mediante el grado de entrecruzamiento. Los empleados en PIM son las resinas fenólicas, epoxídicas y poliésteres. Su principal ventaja es que se descomponen con la temperatura sin fundir antes lo que es beneficioso en la etapa de eliminación del ligante. La principal desventaja es que las piezas en verde no pueden ser recicladas.

**Tabla 1.3.**Características de los sistemas ligantes empleados en PIM<sup>1,16</sup>

<b>Categoría</b>	<b>Carácterística</b>
<b>Características de Flujo</b>	Viscosidad del ligante puro entre 10-100 Pa.s Debe adquirir resistencia y rigidez después del enfriamiento.
<b>Interacción con el polvo</b>	Buena adhesión y mojabilidad del polvo. Químicamente apropiado para el polvo.
<b>Eliminación</b>	Bajo contenido residual de cenizas e impurezas Descomposición no corrosiva ni tóxica. La descomposición debe ocurrir por encima de las temperaturas de moldeo y mezclado. Soluble en disolventes comunes no tóxicos.
<b>Moldeo</b>	Bajo coeficiente de rozamiento. Bajo coeficiente de expansión térmica. Alta resistencia y rigidez. Resistencia a la degradación térmica a la temperatura de moldeo. Reciclable. Longitud de cadena corta para minimizar efectos de orientación. Barato y disponible. vida útil larga. No perjudicial para el ambiente.

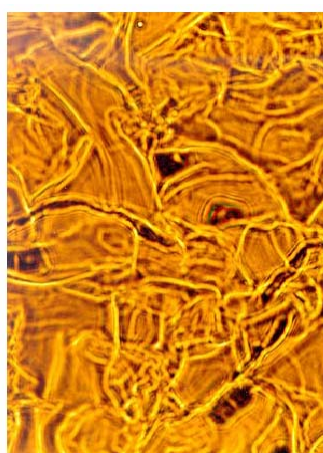
- Ceras: Las propiedades físicas y químicas de las ceras varían considerablemente dependiendo de su origen (vegetal, animal o mineral). Las ceras naturales que han sido tratadas químicamente para alterar sus propiedades se denominan ceras modificadas. Las ceras sintéticas se producen mediante una reacción química. También se pueden preparar mezclas físicas de varias ceras o con polímeros. Entre los tipos principales de ceras empleadas en PIM se encuentran dos grandes grupos: ceras derivadas del petróleo (parafinas y ceras microcristalinas) y ceras sintéticas (tipo Fischer Tropsch y ceras de polietileno oxidado).

Parafinas o ceras macrocristalinas: son ceras con cadenas hidrocarbonadas lineales y se extraen de fracciones pesadas durante el refinado del petróleo. Sus

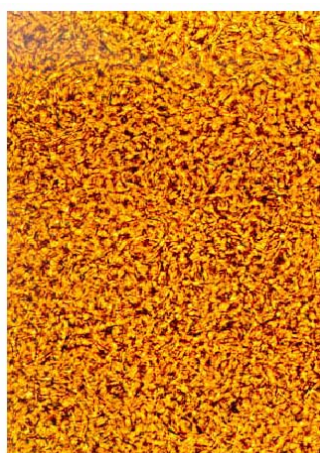
pesos moleculares son bajos (280-560 g/mol). Se clasifican en varios grados comerciales de acuerdo a su intervalo de temperaturas de fusión que suelen estar entre 40 y 70°C.

Ceras microcristalinas: son una mezcla de cristales extremadamente delgados (<1  $\mu\text{m}$ ). Están compuestas de hidrocarburos lineales, ramificados, y compuestos monocíclicos y policíclicos. La proporción adecuada de estos hidrocarburos se controla durante el proceso de refinado para dar a la cera las propiedades deseadas en cuanto a adhesión, cohesión, flexibilidad y alta temperatura de fusión. Poseen pesos moleculares entre 420 y 840 g/mol y temperaturas de fusión entre 70 y 100°C. Estas ceras son tenaces, más flexibles y poseen mayores temperaturas de fusión que las parafinas. Los cristales son de menor tamaño que las parafinas que muestran cristales grandes porque poseen cadenas más lineales<sup>17</sup> (figura 1.2)

Ceras Fischer-Tropsch: están constituidas exclusivamente por hidrocarburos saturados lineales y ramificados, diferenciándose de las parafinas de petróleo por carecer de cicloparafinas, de componentes aromáticos y de compuestos polares. La ausencia de los componentes citados las hace prometedoras en muchas aplicaciones. Son ceras duras con altos pesos moleculares en torno a 750 g/mol. Sus cadenas son más largas que las de las parafinas convencionales y se emplean en aplicaciones que requieran mayor temperatura.



(a)



(b)

**Figura 1.2**-Microscopía Electrónica de barrido de: (a) cera macrocristalina (parafina), (b) cera microcristalina<sup>18</sup>.

Las Ceras de Polietileno: como su nombre lo indica, provienen del polietileno y poseen características intermedias entre la cera Fischer Tropsch y parafina. Entre sus propiedades están sus altos puntos de fusión y baja viscosidad.<sup>5</sup>

El empleo de sistemas ligantes basados en ceras es limitado ya que estos sistemas frecuentemente exhiben separación polvo-ligante y aglomeración y hay un alto riesgo de distorsión durante la eliminación. Carecen de plasticidad lo que afecta la fluidez de la mezcla durante el moldeo. Por otro lado su estrecho intervalo de fusión impide un adecuado control de los ciclos de enfriamiento lo que puede causar una excesiva concentración de tensiones en la pieza moldeada. Por eso son muy útiles en el proceso PIM pero como componentes minoritarios del sistema ligante constituido por polímeros termoplásticos. .

Aditivos: entre los aditivos para PIM suelen emplearse los *Agentes de acoplamiento* como parte del ligante. Un agente interfacial adecuado puede mejorar la dispersión del polvo en el ligante durante el mezclado,<sup>19</sup> lo que permite incrementar la carga cerámica<sup>20</sup> y la resistencia en verde sin sacrificar las propiedades de flujo de la mezcla<sup>21,22</sup>. Por otra parte, un surfactante enlazado a la superficie del polvo puede retrasar la pirolisis del ligante y obstaculizar el camino del ligante descompuesto durante la eliminación. En consecuencia, la temperatura de pirolisis del ligante aumenta y la cantidad de residuos producidos durante la eliminación también.<sup>23,24</sup>.

En el caso de la alúmina los compuestos orgánicos polares de bajo peso molecular poseen una fuerte tendencia a adsorberse en el polvo más que los compuestos no polares<sup>18</sup>. En CIM se usan generalmente los compuestos orgánicos de bajo peso molecular que poseen un grupo funcional que se ancla al polvo y una cadena carbonada compatible con el ligante, como el ácido esteárico. Por tanto éstos pueden actuar como lubricantes reduciendo la fricción entre el polvo y las paredes del equipo, también actúan como dispersante mejorando la dispersión del polvo en el ligante y como plastificante mejorando la miscibilidad entre los componentes del ligante<sup>19,25</sup>.

La adsorción de compuestos interfaciales de bajo peso molecular ocurre normalmente mediante enlaces de hidrógeno, aunque es posible que haya enlaces más fuertes si se emplean titanatos o silanos<sup>22-24,26,27</sup>.

### 1.1.2.2. Mezcla.

Una vez elegido el polvo y el sistema ligante adecuados, el siguiente paso es mezclarlos para producir el denominado “feedstock”. El proceso de mezcla involucra el transporte de material para producir una distribución espacial de los componentes individuales en el “feedstock”. El progreso de la mezcla se puede monitorizar acoplando un reómetro de torsión a una mezcladora interna. El par de torsión de la mezcla, que es proporcional al esfuerzo de cizalla de la mezcla, indica el trabajo requerido para mezclar los ingredientes<sup>5</sup>. Una vez que el par de torsión alcanza un estado estacionario se considera que la mezcla es homogénea. Para la producción en continuo se suelen emplear extrusoras de doble husillo.

Tras la etapa de mezclado el “feedstock” obtenido debe reunir ciertos requisitos imprescindibles para el proceso PIM:

- ❖ Debe ser homogéneo, libre de aglomerados: Si no se logra un “feedstock” homogéneo pueden producirse gradientes de densidad en la pieza moldeada causando distorsiones, grietas o huecos que conducirán a contracciones no uniformes en la pieza sinterizada<sup>28</sup>. El lograr mezclas homogéneas depende de las condiciones de mezcla que permitan romper los aglomerados y el empleo de los aditivos adecuados que ayuden a la dispersión del polvo en la matriz polimérica.
- ❖ Debe contener una carga óptima de polvo: La carga óptima de polvo es aquella en la que existe un balance entre unas propiedades reológicas adecuadas que permiten que la mezcla sea moldeada en la etapa de inyección con la mínima cantidad de ligante.
- ❖ Debe tener una fluidez adecuada para la etapa de inyección: Para evaluar la idoneidad de la mezcla para la etapa de inyección se debe estudiar el comportamiento del flujo del “feedstock”, esto se hace mediante el estudio reológico de la mezcla.

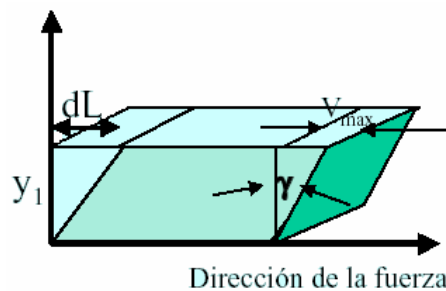
#### Reología de las mezclas

La reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia sometida a un esfuerzo externo<sup>29</sup>. Los estudios reológicos son esenciales en muchos campos incluyendo los polímeros, pinturas, barnices, detergentes, aceites lubricantes, cosméticos, productos farmacéuticos, etc. En el caso de las mezclas para PIM el

estudio del flujo es muy importante ya que la operación de inyección implica el flujo del polímero fundido cargado con el polvo.

Si se tiene dos placas paralelas separadas entre sí una distancia  $d$ , con un líquido entre ellas que se encuentra totalmente adherido a éstas. La placa superior se mueve a una velocidad constante,  $v$ , y la inferior se encuentra fija. Para conseguir que la placa superior se mueva, es necesario aplicar una fuerza,  $F$ , en la dirección de movimiento de la placa, lo que genera un esfuerzo de cizalla,  $\tau$ .

Se puede definir la velocidad de cizalla como la variación de la deformación por unidad de tiempo.



$$\dot{\gamma} = \frac{dy}{dt} = \frac{dL/dy}{dt} = \frac{dv}{dy}$$

Newton describió el comportamiento ideal de fluidos viscosos relacionando el esfuerzo de cizalla con la velocidad de deformación. Una vez que cesa el esfuerzo no hay deformación. Cuando a un líquido ideal se le aplica un esfuerzo de cizalla constante, se deforma con una velocidad también constante. Al eliminar el esfuerzo la deformación no se recupera. Un líquido puramente viscoso no es capaz de almacenar energía. Toda ella se disipa en forma de calor. Además el esfuerzo aplicado es directamente proporcional a la velocidad de deformación. El factor de proporcionalidad es la viscosidad absoluta o dinámica y es una medida de la resistencia del fluido a fluir.

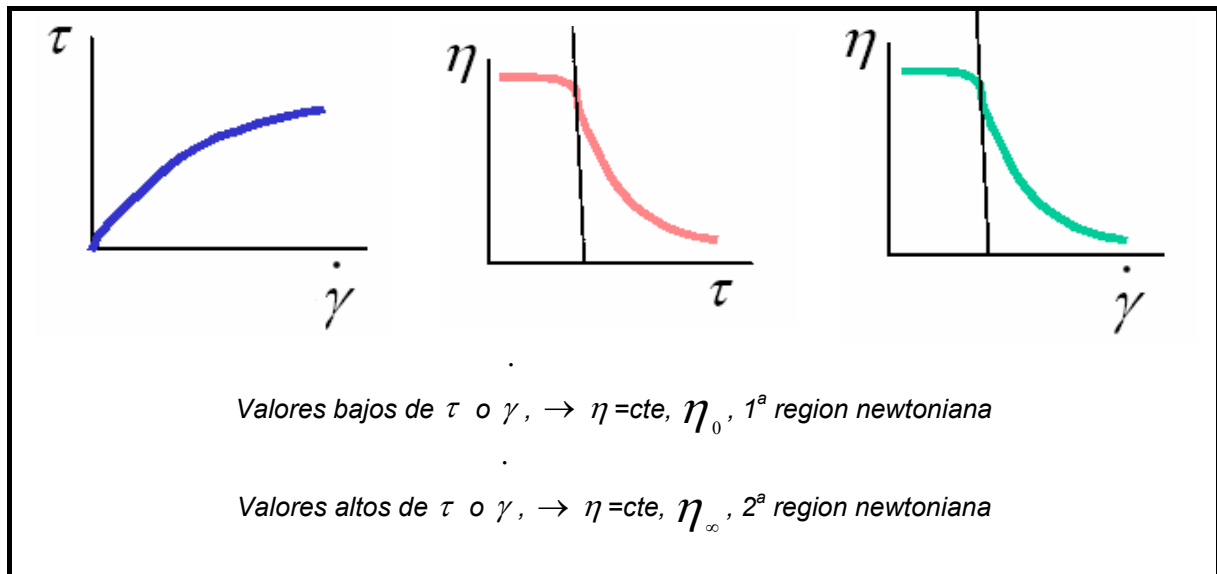
$$\tau = \eta \frac{d\gamma}{dt} = \eta \dot{\gamma}$$

Los fluidos pueden clasificarse de manera general de acuerdo con la relación entre el esfuerzo y la velocidad de cizalla. A los líquidos que cumplen con la Ley de Newton se les denomina fluidos newtonianos. Para este tipo de fluidos la curva de flujo (representación de  $\tau$  frente a  $\dot{\gamma}$ ) es una línea recta cuya pendiente, de valor constante, es la viscosidad.



La mayoría de los materiales reales sólo obedecen a la Ley de Newton bajo esfuerzos muy bajos. Por encima de cierto límite muestran un comportamiento no lineal.

En el caso de los polímeros fundidos, la curva de viscosidad frente a la velocidad de cizalla se comporta como en la figura 1.3, en la que se observa una zona lineal a bajas velocidades, seguida de una región en la que la viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizalla. Estos fluidos no siguen la ley de Newton y se denominan fluidos no-newtonianos<sup>30</sup>.



**Figura 1.3.**-Curvas de Flujo y viscosidad típicas de un polímero fundido en la que se muestran las regiones de comportamiento newtoniano (altas y bajas velocidades de cizalla) y de comportamiento pseudoplástico (región intermedia de velocidad de cizalla).

Hay varios tipos de comportamientos no-newtonianos. Normalmente se clasifican con respecto a su comportamiento en el tiempo como dependientes o independientes de éste<sup>31</sup>. En el presente trabajo se caracterizarán mezclas pertenecientes al primer grupo.

#### Fluidos no-Newtonianos con comportamiento independiente del Tiempo.

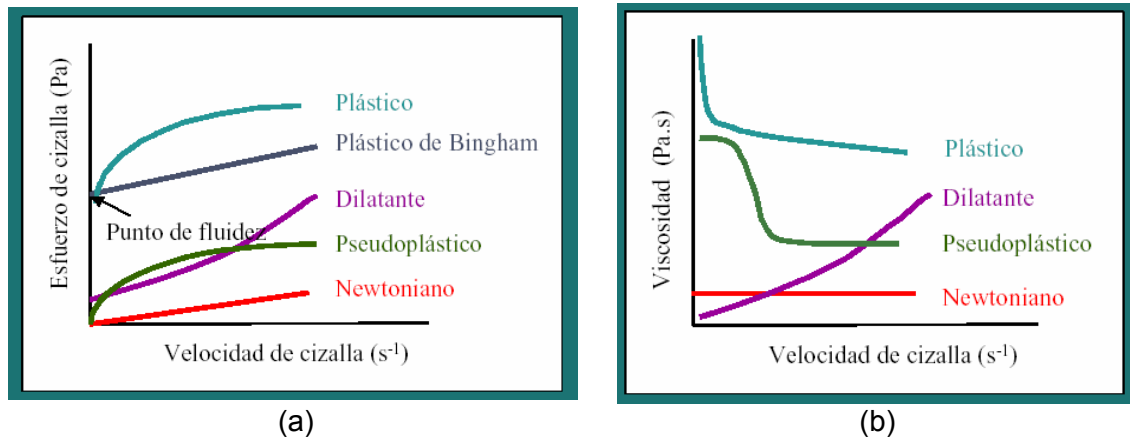
En este tipo de fluidos la viscosidad depende de la velocidad de deformación y no del tiempo durante el cual se está sometiendo a la acción de cizalla.

Se pueden clasificar, como se observa en la figura 1.4, como<sup>32,33</sup>:

- ❖ Pseudoplásticos: la viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizalla. Casi todos los fluidos no-Newtonianos entran en este grupo. A bajos valores de esfuerzo o velocidad hay una región de comportamiento newtoniana en la que

$\eta$  permanece constante. A valores muy altos de  $\dot{\gamma}$  hay una segunda región de comportamiento Newtoniano. Esta región muchas veces no se llega a detectar ya que son necesarias velocidades de deformación muy elevadas.

- ❖ Dilatantes: Su viscosidad aumenta al aumentar la velocidad de cizalla. Por ejemplo la harina de maíz o las disoluciones de almidón muy concentradas.
- ❖ Fluidos tipo Bingham: Se comportan como sólidos hasta que se excede un esfuerzo de deformación mínimo. Una vez superada esta tensión comienzan a deformarse y su comportamiento puede ser newtoniano o no newtoniano. Por ejemplo la mayonesa, la pasta de dientes, la arcilla, etc.



**Figura 1.4.-Tipos de flujos independientes del tiempo<sup>32</sup>**

### Modelos Reológicos para Fluidos no-Newtonianos

Se han propuesto un gran número de ecuaciones empíricas para modelar las relaciones observadas entre el esfuerzo y la velocidad de deformación para fluidos independientes del tiempo. Entre ellas, las empleadas en esta Tesis Doctoral y las más comúnmente usadas son:

**Ley de Potencias de Ostwald de la Waele:** Se emplea frecuentemente para el modelado de fluidos no-Newtonianos en aplicaciones de ingeniería, de acuerdo a este modelo:

$$\tau = k \dot{\gamma}^n$$

donde,  $n$  es el índice de flujo de la ley de potencias,  $\tau$  es el esfuerzo,  $\dot{\gamma}$  es la velocidad de cizalla,  $k$  es el índice de consistencia del fluido.

Esta ecuación es capaz de describir el comportamiento de fluidos de acuerdo al valor de  $n$ .

Si  $n < 1$ : fluido pseudoplástico

Si  $n > 1$ : fluido dilatante

Si  $n = 1$  fluido newtoniano

Y es útil para describir la parte lineal de la curva  $\log(\tau)$  vs.  $\log(\dot{\gamma})$

Modelo de Casson: Es un modelo con aplicaciones en biorreología para estudiar el comportamiento del flujo de la sangre.

$$\tau^{1/2} = (\tau_y^c)^{1/2} + \eta \dot{\gamma}^{1/2}$$

Modelo de Bingham: describe una relación sencilla entre la velocidad y el esfuerzo asumiendo la existencia de un esfuerzo umbral.

$$\tau = \tau_y + \eta \dot{\gamma}$$

#### Correlación reología-Procesado de las mezclas

Las diferentes técnicas de procesamiento de cerámicos involucran velocidades de deformación de diferente orden como muestra la tabla 1.4. Por eso para caracterizar las mezclas no basta con medir la viscosidad a una única velocidad de deformación, sino que es necesario hacerlo en un intervalo amplio de velocidades de cizalla para poder predecir su comportamiento durante el procesamiento mediante una determinada técnica. Existen dos tipos de equipos para medir la viscosidad: los viscosímetros y los reómetros. Dentro del segundo grupo, y de especial interés en el desarrollo de mezclas para PIM, se encuentra el reómetro capilar cuyo funcionamiento se explica a continuación.

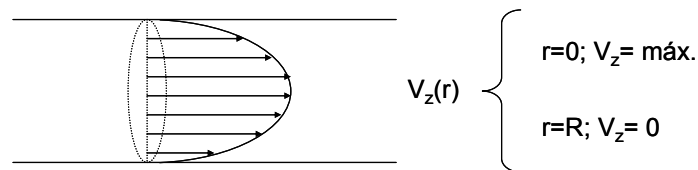
**Tabla 1.4.-**Velocidades de cizalla Típicas de algunos procesos cerámicos<sup>32</sup>

Proceso	Intervalo de $\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )
Moldeo por Inyección	$10^2$ - $10^4$
Extrusión	$10^2$ - $10^3$
moldeo en cinta, moldeo a baja Presión	$10^1$ - $10^2$
Moldeo en barbotina	$<10^1$

El reómetro capilar es un equipo capaz de medir viscosidades en un intervalo de velocidades de cizalla entre  $1$  y  $10^5 \text{ s}^{-1}$ . A efectos de facilitar la comprensión de la metodología empleada en esta Tesis el esquema del reómetro se muestra en el capítulo de Procedimientos Experimentales (figura 3.9). Básicamente consiste en un cilindro caliente termostatzado en cuyo interior se desplaza un émbolo o pistón. En el extremo inferior del cilindro hay un pequeño orificio capilar, de radio  $R$  y longitud  $L$ , a través del cual se extruye la mezcla fundida. El pistón se hace bajar a velocidad constante midiéndose la fuerza o la presión necesaria para moverlo.

La cizalla del polímero o la mezcla se produce a causa de la diferencia de presión entre los dos extremos del capilar. A la entrada del capilar la presión es la ejercida por el pistón y a la salida, la presión será la atmosférica.

El flujo de la mezcla a través del capilar está frenado por el roce contra las paredes del mismo. Suponiendo que no haya deslizamiento del polímero, se asume que la velocidad de éste en la pared del capilar es nula y es máxima en el centro del capilar. Este tipo de flujo que ocurre en el interior de un tubo se denomina flujo de Poiseuille (figura 1.5)



**Figura 1.5.-**Representación del perfil de velocidades en el flujo de Poiseuille

A partir del balance de fuerzas de un elemento de fluido en equilibrio en el interior del capilar se puede calcular la tensión de cizalla en la pared del capilar:

$$\tau_{pared} = \frac{\Delta P R}{2L} = \frac{\Delta P}{4 \left( \frac{L}{D} \right)}$$

donde,

$\Delta P$  : caída de presión.

$L$  : longitud del capilar

$D$  : diámetro del capilar

El gradiente de velocidades de cizalla viene dado por:

$$\dot{\gamma}_{21} = \dot{\gamma}_{rz} = \frac{\partial V_z}{\partial r}$$

y se puede demostrar que, para un fluido Newtoniano, el gradiente de velocidades en la pared del capilar es:

$$\gamma_{pared} = \frac{4Q}{\pi R^3}$$

donde, Q es el caudal volumétrico a través del capilar que se puede calcular a partir de la velocidad de desplazamiento del pistón y del radio del cilindro.

Esta ecuación es únicamente válida para fluidos newtonianos, y en el caso de fluidos no-Newtonianos el valor de  $\gamma_{pared}$  obtenido con esta ecuación se suele llamar gradiente de cizalla aparente en la pared. Para la obtención del gradiente de velocidades verdadero en el caso de fluidos no-Newtonianos es necesario hacer correcciones.

En el caso de fluidos no-Newtonianos, el gradiente de velocidades verdadero en la pared del capilar se expresa de la forma:

$$\gamma_{verdadero\_pared} = \left( \frac{3n'+1}{4n'} \right) \frac{4Q}{\pi R^3}$$

El término entre paréntesis de la ecuación es la corrección de **Rabinowitsch**. El valor de  $n'$  viene definido por la ecuación:

$$n' = \frac{d \log \left( \frac{\Delta P R}{2L} \right)}{d \log \left( \frac{4Q}{\pi R^3} \right)}$$

Normalmente  $n'$  es función de la velocidad de cizalla, aunque en la práctica varía poco y se puede suponer que es constante en un cierto intervalo.

En este sentido, el gradiente de velocidades de deformación real en la pared se obtiene multiplicando el gradiente de velocidades de deformación aparente en la pared por un término de corrección que tiene en cuenta el carácter no-Newtoniano del fluido.

La viscosidad aparente se calcularía como:

$$\eta_{ap} = \frac{\tau_{pared}}{\gamma_{verdadero\_pared}}$$

Por otro lado, cuando el polímero fluye a través del capilar, a la entrada y a la salida del mismo se dan una serie de fenómenos debido a la geometría del sistema. Por un lado existe una diferencia importante entre el diámetro del cilindro y el diámetro del capilar, ya que el diámetro del cilindro es mucho mayor que el del capilar. Por otra parte, a la salida del capilar los materiales viscoelásticos presentan un hinchamiento del extruido denominado “hinchamiento post-extrusión” debido a la recuperación de la energía almacenada a la entrada del capilar. Ambos fenómenos provocan un reajuste de las líneas de flujo dando lugar a pérdidas de presión a la entrada ( $\Delta P_{\text{entrada}}$ ) y a la salida ( $\Delta P_{\text{salida}}$ ) del capilar. Finalmente, a lo largo del capilar, a cierta distancia de la entrada, el flujo está totalmente desarrollado, constituyendo un flujo en cizalla simple en estado estacionario en el que se produce una caída de presión a lo largo del capilar en la dirección del flujo ( $\Delta P_{\text{edo. estacionario}}$ )

$$\Delta P_{\text{total}} = \Delta P_{\text{entrada}} + \Delta P_{\text{salida}} + \Delta P_{\text{estado-estacionario}} = \Delta P_{\text{extremos}} + \Delta P_{\text{estado-estacionario}}$$

Anteriormente, para el cálculo de la tensión de cizalla en la pared,  $\tau_{\text{pared}}$ , no se tuvo en cuenta la  $\Delta P_{\text{extremos}}$  por lo que la  $\tau_{\text{pared}}$  obtenida se denomina tensión de cizalla aparente en la pared,  $\tau_{\text{aparente- pared}}$ . **Bagley** propuso un método para separar la caída de presión que se origina en los extremos, de la caída de presión que se origina en el capilar.

$$\Delta P_{\text{total}} = \Delta P_{\text{extremos}} + \Delta P_{\text{estado-estacionario}} = \Delta P_{\text{extremos}} + 4\tau_{\text{verdadero}_\text{pared}} \left( \frac{L}{D} \right)$$

El efecto neto de la caída de presión en los extremos es hacer que la longitud “efectiva” del capilar sea mayor que la real, por lo que según Bagley hay que sumar un factor de corrección,  $n_B=2e$ , a la relación ( $L/D$ ) real del capilar. El valor de “e” se calcula a partir de representaciones de  $\Delta P$  frente a la relación  $L/D$  medidas a velocidad de deformación constante. Para ello se usan capilares de igual diámetro y distintas longitudes.

De este modo:

$$\tau_{\text{verdadero}_\text{pared}} = \frac{\Delta P}{4 \left( \frac{L}{D} + n_B \right)}$$

Sin embargo, esta relación que tiene en cuenta el efecto de memoria del polímero durante el flujo en el interior del capilar no es necesaria para capilares suficientemente largos con una relación  $L/D$  del orden de 15 a 20.

### 1.1.2.3. Inyección.

Esta etapa se basa en la inyección de plásticos tradicional, por lo que la maquinaria empleada suele ser la misma pero con la aplicación de ciertos recubrimientos para contrarrestar la abrasión a la que estará sometida. En líneas generales la inyección consiste en un proceso cíclico en el que el “*feedstock*” granulado es calentado y forzado a fluir hasta un molde, en el que se enfría adquiriendo la geometría de la pieza deseada.

El material solidificado en el molde se denomina piezas en verde. Estas piezas poseen la forma requerida, pero debido al ligante que contienen, su volumen es entre un 20% y un 50% superior al de la pieza final (tras la sinterización).

Como se muestra en la figura 1.6 un ciclo completo de inyección consta de las siguientes operaciones<sup>1,34</sup>:

- Cierre del Molde: Una vez que se alcanza la temperatura del cilindro y del molde, éste se cierra a una determinada presión. La unidad de inyección se aproxima hasta que la boquilla entra en contacto con el bebedero del molde.
- Inyección y postpresión: se inyecta el “*feedstock*” en el molde a una velocidad denominada velocidad de llenado. Una vez lleno el molde se procede a la aplicación de la postpresión o presión de mantenimiento. Su función es asegurar la dimensionalidad de la pieza, evitando la contracción debida al enfriamiento de la pieza en el molde que generaría defectos como rechupes de material.
- Dosificación: el tornillo sin fin retrocede permitiendo llenar de nuevo la unidad de inyección con más material para el siguiente ciclo. En el molde se produce la total solidificación y enfriamiento de la pieza.
- Retroceso de la unidad de inyección: la unidad de inyección se mueve hacia atrás separándose de la unidad de cierre.
- Apertura del molde: se procede a la expulsión de la pieza de la cavidad del molde mediante los expulsores del mismo, este paso supone entre el 10-20% del tiempo total del ciclo.

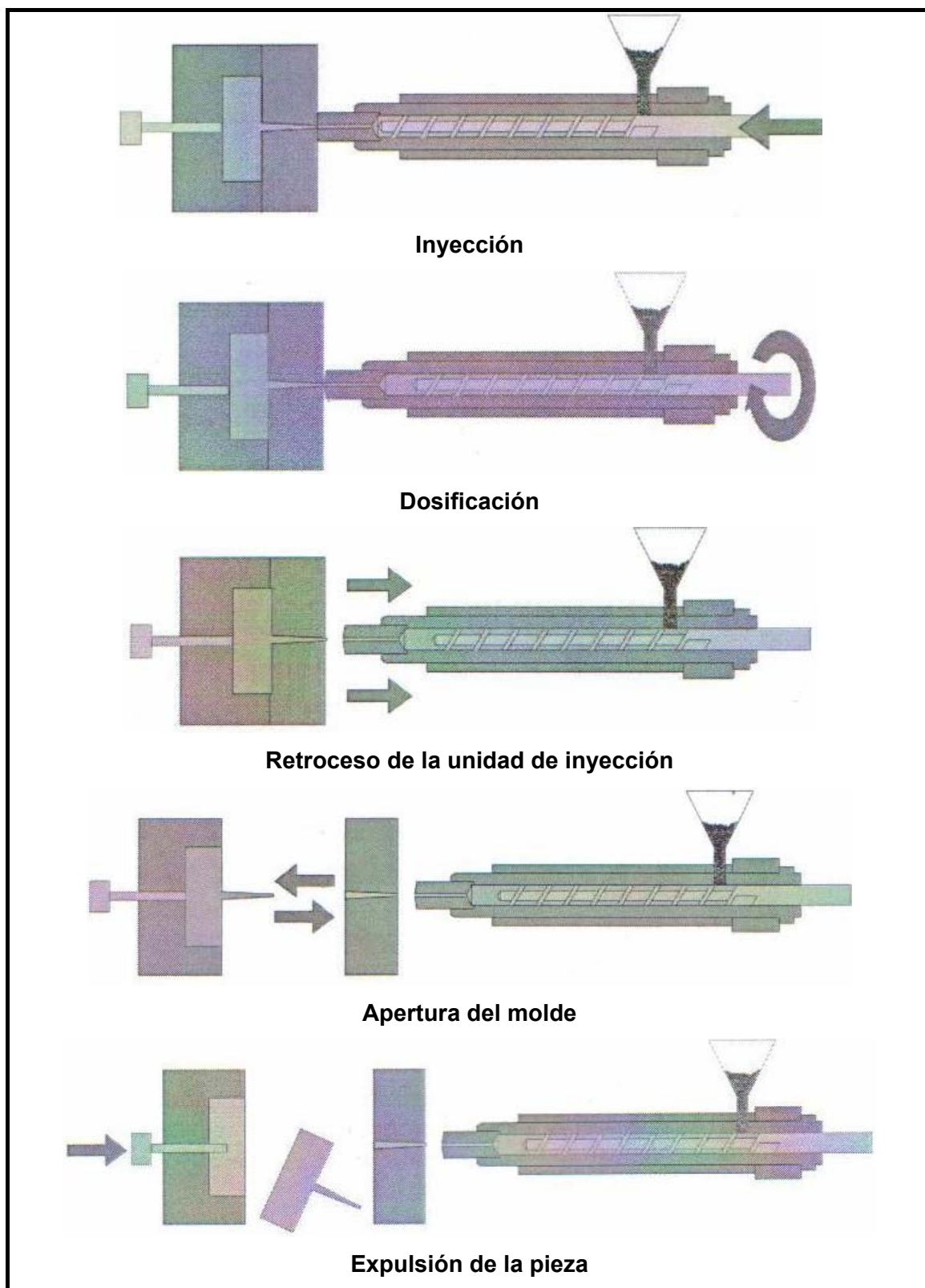


Figura 1.6.-Esquema del proceso de inyección.



Hay una serie de parámetros que resultan clave para el control y la optimización del proceso de inyección, y son los siguientes<sup>35</sup>:

a) Velocidad y tiempo de llenado: normalmente se emplean velocidades altas y tiempos de llenado del molde cortos, aunque sus valores vendrán determinados por la viscosidad del “*feedstock*” y la geometría, tanto de la pieza como de la boquilla de la unidad de inyección.

b) Temperatura del molde y del cilindro: ambas temperaturas deben controlarse cuidadosamente para asegurar el flujo a través de la puerta del molde y evitar sobrecalentamientos por fricción.

c) Presión de inyección, presión de cierre y post-presión: La presión aplicada sobre la mezcla fundida se conoce como presión de inyección y depende del diámetro del husillo, del diámetro de la cámara y de la presión hidráulica. Aunque la presión de inyección se mantiene constante una vez que se llena la cavidad, hay un descenso estacionario en la presión dentro de la cavidad del molde. Este descenso proviene de la contracción de la mezcla a medida que se enfría. Por lo tanto, no es suficiente con solo llenar la cavidad sino que se debe aportar una cantidad adicional de material para compensar la disminución de volumen durante el enfriamiento. La presión que produce este flujo adicional de material se denomina post-presión. La fuerza o presión que mantiene el molde cerrado se denomina presión de cierre y aporta un balance a la presión de inyección.

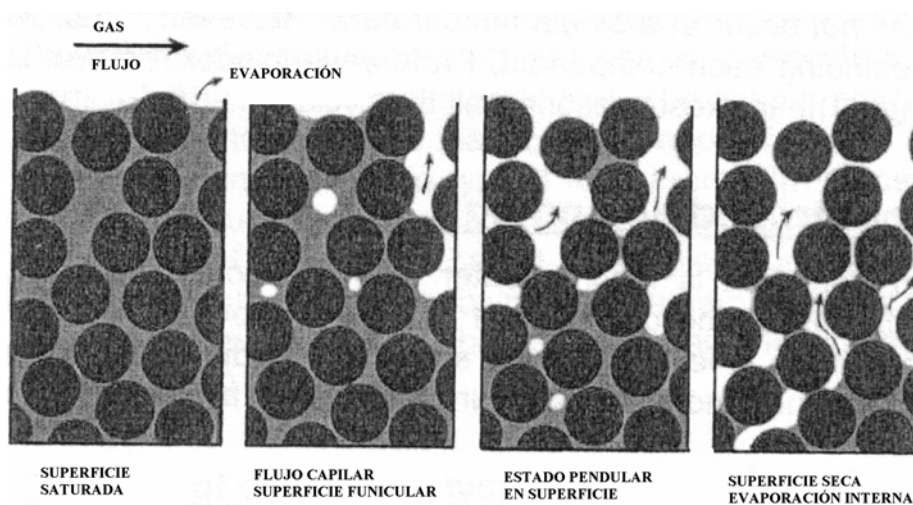
### 1.1.2.4. Eliminación del Ligante

Esta etapa consiste en la eliminación del ligante que sirvió como vehículo durante la etapa de inyección. Muchos de los defectos presentes en las piezas sinterizadas provienen de una eliminación inadecuada. La complejidad de esta etapa radica en que debe hacerse de una manera progresiva para no amenazar la estabilidad dimensional de la pieza, ya que a medida que avanza la eliminación se va generando una estructura porosa, en la que el polvo permanece débilmente unido por la fricción existente entre las partículas. Existen tres tipos de eliminación: Térmica, con disolventes y catalítica.

Eliminación Térmica: Consiste en la eliminación del ligante por calentamiento a temperaturas a las que descompone el material orgánico. Es uno de los métodos más empleados industrialmente para la eliminación del ligante por su simplicidad y la de los equipos involucrados. Los sistemas ligantes empleados en PIM están constituidos por

varios componentes y su eliminación térmica tiene lugar mediante tres mecanismos<sup>36,37</sup>: evaporación, degradación térmica y degradación oxidativa. Los componentes de bajo peso molecular no sufren procesos de escisión de cadena y la pérdida de peso ocurre por la difusión de estos componentes hacia la superficie del compacto o hacia la interfase líquido-vapor donde se evaporan. Los componentes de mayor peso molecular se degradan térmicamente. La degradación térmica ocurre en todo el volumen de la fase polimérica. Los productos de la degradación también difunden hacia la superficie o hacia la interfase líquido-vapor donde se evaporan. Si la eliminación se realiza en presencia de oxígeno también ocurre degradación oxidativa<sup>38</sup>. Si el compacto está rodeado de un medio poroso apropiado (polvos finos, sustrato poroso) entonces ocurre otro mecanismo de eliminación en el que las fuerzas capilares hacen que el ligante fluya desde el compacto hacia el medio poroso<sup>39</sup>. Esta modalidad de extracción térmica se denomina *extracción por capilaridad*.

Durante la eliminación térmica el compacto atraviesa varios estados en los que la porosidad se incrementa como puede observarse en la figura 1.7. Inicialmente se crea una porosidad superficial en la que los poros no están interconectados. A este estado de porosidad inicial se denomina *estado capilar*. A continuación la presión crece desde la zona de descomposición del ligante hacia el centro produciendo un progreso en la eliminación en el que empieza a aumentar la porosidad y los poros permanecen interconectados, a este estado se denomina *funicular*. Finalmente el ligante restante forma anillos alrededor de las partículas de polvo que las mantiene unidas, a este estado se denomina *estado pendular* y marca el fin de la etapa de eliminación.



**Figura 1.7.-Etapas del mecanismo de eliminación térmica**

Las principales variables del proceso son la velocidad de calentamiento y la atmósfera en la que se realiza. La eliminación térmica puede causar una acumulación de presión en el compacto por los vapores de los productos de descomposición del ligante y producir ampollas, grietas, huecos, etc. Para evitar estos defectos los tiempos suelen ser excesivamente largos especialmente cuando se emplean polvos finos. Por esto, una alternativa para acortar los tiempos de eliminación con mínima producción de defectos es la eliminación previa con disolventes.

Eliminación con disolventes: Consiste en la inmersión del compacto en un fluido que disuelve a uno de los componentes del ligante produciendo una estructura de poros abiertos para la subsiguiente eliminación por evaporación<sup>40</sup>. Una modalidad de este tipo de eliminación es la *extracción supercrítica*<sup>41</sup> en la que se presuriza el disolvente excediendo la condición crítica donde líquido y vapor son indistinguibles.

Extracción catalítica: en la que se somete al compacto al vapor de un disolvente. El método patentado por BASF, y empleado fundamentalmente en el procesamiento de metales, consiste en someter piezas en verde con sistemas ligantes basados en poliacetales al vapor de un ácido (nitríco u oxálico) que produce una despolimerización del poliacetal. En este proceso no se produce una fase líquida ya que es una transformación prácticamente sólido-gaseosa por lo que la generación de defectos es mínima<sup>42</sup>. Sin embargo es una tecnología costosa que además involucra la manipulación de gases tóxicos con riesgo para la salud. Además el proceso puede corroer cierto tipo de polvos metálicos.

### 1.1.2.5. Sinterización

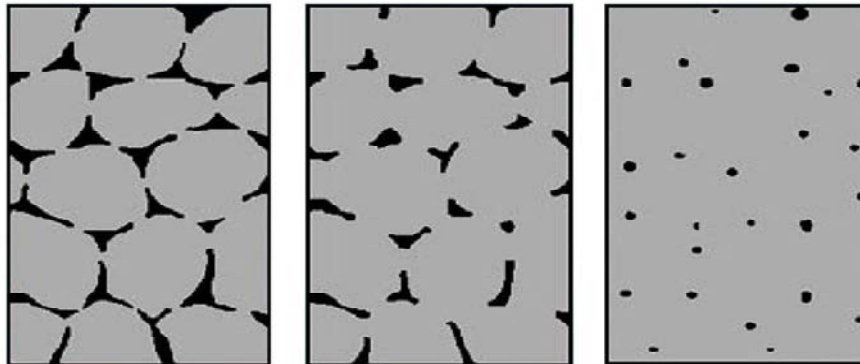
La sinterización es el tratamiento térmico del compacto a una temperatura inferior a la de fusión para incrementar la resistencia de la pieza creando enlaces fuertes entre las partículas.

Las etapas en las que puede dividirse la sinterización, considerando un modelo de sinterización en fase sólida y de partículas esféricas, son (figura 1.8):

- Etapa inicial: se incrementa el área de contacto entre las partículas mediante crecimientos de cuellos. Se crea una estructura porosa interconectada. Se produce un ligero aumento de la densidad relativa.
- Etapa intermedia: las uniones crecen y disminuye el tamaño de poro. Tiene lugar el aislamiento de algunos poros y la formación de bordes de grano en el

contacto entre partículas. En esta etapa es donde se produce mayor cambio de densidad.

- Etapa Final: en esta etapa los poros adquieren forma esférica. La aparición de poros aislados es un indicativo de que la fase final de la sinterización ha empezado y la densificación se ralentiza<sup>43,44</sup>.



**Figura 1.8.-** Evolución microestructural durante la sinterización en fase sólida.

La principal fuerza impulsora de la sinterización es la reducción de la energía superficial, esto puede ocurrir de dos maneras: (a) mediante la reducción del área superficial a través de un aumento del tamaño promedio de partícula, en cuyo caso se produce un crecimiento de grano y (b) mediante la eliminación de las interfases sólido-vapor y la creación de un área de borde de grano, seguido de un crecimiento de grano, en cuyo caso se produce una densificación. Estos dos mecanismos entran en competencia. Si dominan los procesos atómicos que conducen a la densificación, los poros desaparecen y el compacto contrae.

En las piezas obtenidas mediante PIM el progreso de la sinterización frecuentemente se evalúa determinando la densidad del compacto, ya que la densidad aumenta debido a la contracción producto de la eliminación de la porosidad. Un adecuado protocolo de sinterización permite producir piezas con densidades aceptables, con dimensiones y propiedades controlables y repetibles. La contracción puede ser una fuente de distorsión. Para obtener tolerancias estrechas se requiere una contracción homogénea y reproducible. La contracción es inversamente proporcional a la densidad en verde (justo antes de sinterizar), por tanto para disminuirla y evitar una posible fuente de defectos se requiere partir de densidades de empaquetamiento altas y homogéneas. La sinterización mejora si se parte de una

densidad de empaquetamiento alta en parte porque existen más partículas en contacto involucradas en el proceso de formación de uniones<sup>14</sup>.

Aunque, tras la sinterización las piezas obtenidas mediante PIM suelen estar listas para la aplicación deseada, en algunos casos se pueden someter a operaciones finales para conseguir las propiedades buscadas<sup>45</sup>:

- Tratamientos térmicos que modifican la microestructura y las propiedades finales como, por ejemplo, el aumento de la dureza o de la resistencia.
- Eliminación de las marcas de procesamiento mediante el pulido de las superficies.
- Granallado para conseguir tolerancias más precisas.
- Tratamientos superficiales para aumentar la dureza.
- Añadir algún remate, ensamblar o unir componentes.

### **1.1.3. VENTAJAS Y LIMITACIONES DEL PROCESO PIM**

La tecnología PIM es una de las técnicas de conformado que permite producir piezas con las dimensiones y densidades finales sin necesidad de operaciones de mecanizado y es aplicable a la mayoría de los materiales. Las principales ventajas se resumen a continuación<sup>46-49</sup>:

- ❖ Producción de formas complejas: mediante esta tecnología se pueden obtener piezas extraordinariamente complejas, con roscas, agujeros y contrasalidas que sería muy difícil realizar con otras técnicas lo que evita la necesidad de incluir etapas de mecanizado lo que se traduce en ahorro en costes de procesamiento.
- ❖ Bajo Coste: Es un método competitivo cuando se producen grandes volúmenes de piezas con geometría complicada que requieran altas propiedades. Las piezas obtenidas mediante PIM tienen un mayor valor añadido.
- ❖ Estrechas tolerancias: se pueden obtener desviaciones de tan sólo 0.3% sin necesidad de mecanizar.
- ❖ Reciclabilidad: Todas las piezas defectuosas obtenidas tras la etapa de moldeo por inyección incluyendo mazarotas y canales de alimentación se pueden reciclar por lo que no hay pérdida de material.
- ❖ Buen acabado superficial: Se pueden obtener superficies con baja rugosidad (hasta 0.4  $\mu\text{m}$ )

- ❖ Buenas propiedades finales: Ya que se obtienen mayores densidades en comparación con los métodos convencionales también se logran mejores propiedades finales como resistencia, propiedades mecánicas, ductilidad, etc.
- ❖ Amplio campo de aplicación: La demanda de los materiales producidos mediante esta tecnología está en constante aumento.

Entre las limitaciones se encuentran:

- ❖ Inversión de un gran capital y alto coste de herramientas: justificado sólo por altos volúmenes de producción.
- ❖ Tamaño y espesor: el tamaño de los componentes está limitado por los problemas de no uniformidad en la solidificación y eliminación del material orgánico antes de la sinterización. Normalmente la pieza debe poseer espesores inferiores a 100 mm.

#### **1.1.4. COMPARACIÓN DE LA TECNOLOGÍA PIM CON LA TÉCNICA DE COMPACTACIÓN UNIAxIAL (CU).**

La compactación uniaxial es una tecnología establecida empleada para el conformado de un amplio grupo de materiales, desde cerámicos hasta farmacéuticos. Se basa en compactar una forma determinada mediante la aplicación de presión al polvo. Esta técnica se emplea ampliamente en la producción de formas relativamente sencillas, de poca altura que puedan ser fácilmente extraídas tras la compactación. Durante el proceso se pueden alcanzar presiones de hasta 840 MPa. La necesidad de facilitar la extracción de la pieza compactada hace que ésta pueda tener complejidad sólo en la dirección de compactación. En la dirección perpendicular las piezas deben poseer una geometría sencilla y las características en esta dirección están restringidas. En consecuencia los compactos normalmente poseen gradientes de densidades.

Los gradientes de densidad en las piezas producidas mediante CU causan distorsiones durante la sinterización por lo que hay ciertos aspectos a tener en cuenta:

- Las piezas se pueden sinterizar a temperaturas más bajas para limitar la densificación durante la sinterización.
- Las piezas compactadas no poseen la geometría final por lo que deben ser sometidas a operaciones de mecanizado para corregir las dimensiones críticas.
- Si se sinterizan hasta densidades cercanas a la teórica suelen tener poca uniformidad dimensional.

- Si no se sinterizan hasta obtener densidades cercanas a la teórica las propiedades se degradan por la presencia de una porosidad residual alta.

En contraste, la tecnología PIM emplea menores presiones más homogéneamente distribuidas en la pieza. Las piezas sinterizadas poseen un mayor control dimensional ya que se evitan los gradientes en densidad encontrados en compactación uniaxial a altas presiones y esto se refleja en unas propiedades finales superiores y homogéneas.

La compactación uniaxial es la alternativa de producción a menor coste si se trata de piezas con geometrías sencillas y con un control menos estricto de las propiedades. Pero si se quieren piezas con formas complejas y altas prestaciones la respuesta está en la tecnología PIM. Por tanto, estas dos tecnologías no compiten ya que son sustancialmente diferentes en cuanto a propiedades, formas y costes<sup>46</sup>.

#### **1.1.5. MICRO INYECCIÓN DE POLVOS ( $\mu$ PIM)**

La microinyección de polvos ( $\mu$ PIM), es una combinación de la tecnología de microinyección de plásticos y del moldeo por inyección de polvos que permite la producción de microcomponentes cerámicos o metálicos con formas complejas y en grandes cantidades. Tiene muy buenas perspectivas de futuro para fabricar componentes de microsistemas en 3D, piezas con aplicaciones biomédicas, y para la industria de la automoción. La microinyección de plásticos permite fabricar piezas con espesores de unas 20  $\mu$ m, una relación de aspecto máxima de 20 y resolución de detalles por debajo de 1  $\mu$ m. El proceso consta de las mismas etapas que la tecnología PIM: mezcla, inyección, eliminación del ligante y sinterización.

Los “feedstocks” comerciales existentes en la actualidad presentan ciertas limitaciones para producir micropartes especialmente cuando se requieren altas relaciones de aspecto<sup>50</sup>. En la tecnología  $\mu$ PIM existen algunos requisitos adicionales, específicamente los relativos a la materia prima (polvo y sistema ligante) que son de vital importancia para producir un “feedstock” que sea moldeable con éxito mediante este proceso. También existen otros requisitos en las diferentes etapas como se detalla a continuación<sup>51-54</sup>:

- ❖ Polvo: el tamaño de partícula debe ser pequeño para reproducir los detalles estructurales de menor tamaño, retener la forma y lograr una alta relación de aspecto. Un tamaño de partícula pequeño es especialmente importante ya que

las estructuras mínimas reproducibles serán unas 10 veces el tamaño de partícula. Mientras más detalles finos existan en la pieza menor deberá ser el tamaño de partícula. Adicionalmente, las partículas deben ser lo más isótropas posibles para evitar los efectos de la orientación durante el llenado.

- ❖ **Ligante:** Es deseable que posea una viscosidad adecuada para un correcto llenado de la cavidad durante la inyección. Debe aportar una buena resistencia a la pieza en verde para facilitar el desmoldeo y la manipulación de ésta sin riesgo de roturas. El ligante debe ser fácil de eliminar, debe presentar un mínimo hinchamiento y no debe dejar residuos en las piezas tras su eliminación.
- ❖ **Mezcla:** En cuanto a la mezcla, se debe elegir una carga de polvo adecuada. Una cantidad insuficiente de ligante producirá un mojado incompleto de la superficie de la partícula que puede dar problemas durante el moldeo. Esto es particularmente importante en  $\mu$ PIM ya que el menor tamaño de partícula demanda una mayor cantidad de ligante para mojar la superficie del polvo y el llenado de la cavidad es más sensible a los cambios de viscosidad. Por el contrario, si se tiene una cantidad excesiva de ligante la viscosidad de la mezcla disminuirá y esto puede causar separación polvo-ligante bajo altos esfuerzos de cizalla. Adicionalmente se producirá una mayor contracción durante la sinterización.
- ❖ **Inyección:** Si se parte de un “feedstock” homogéneo con unas características reológicas adecuadas esta etapa se llevará a cabo con éxito. Por otro lado si el polvo no se ha dispersado bien en la mezcla las piezas tendrán imperfecciones producidas por un llenado insuficiente e inconsistente.
- ❖ **Debinding:** Aunque las piezas tienen tamaños considerablemente inferiores a los de PIM hay que tener en cuenta que las piezas en marrón poseen poros muy pequeños como consecuencia del reducido tamaño de las partículas. Cuanto más pequeños sean los poros, el ligante escapará con mayor dificultad durante el calentamiento (cuando se aplica el ciclo térmico de eliminación) produciendo un exceso de presión en el compacto que se manifiesta en grietas y ampollas en la pieza en marrón.
- ❖ **Sinterización:** La utilización de polvos finos mejora la sinterabilidad de la pieza ya que la principal fuerza impulsora de la sinterización es la reducción del área superficial y estos polvos poseen una alta superficie específica. Sin embargo, esta misma fuerza impulsora puede hacer desaparecer algunos detalles en la

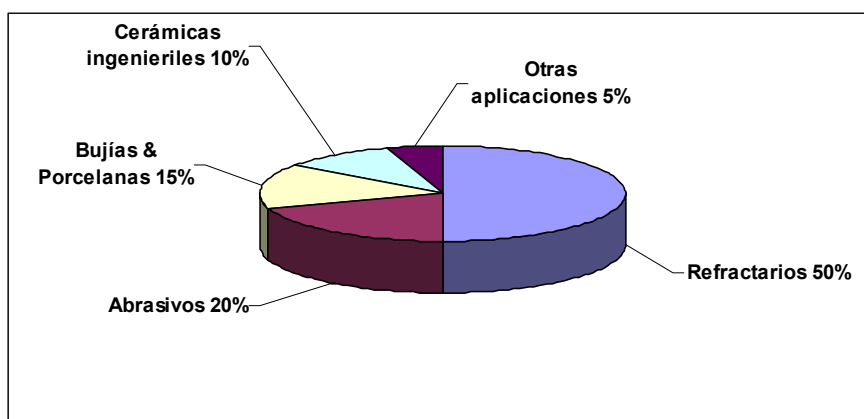


pieza sinterizada con respecto a la moldeada (pieza en verde) como por ejemplo redondeado de algunas esquinas.

## 1.2. ALÚMINA

### 1.2.1. CARACTERÍSTICAS Y APLICACIONES

La alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es un material cerámico oxídico ampliamente utilizado en el ámbito industrial. La posibilidad de producir de forma económica cantidades masivas de polvo de alúmina hacen que sea el cerámico más empleado a nivel mundial. Algunas de las propiedades más importantes de la alúmina son su alta resistencia eléctrica y química, su elevada temperatura de fusión y su considerable dureza. La alúmina destaca por sus propiedades térmicas, ya que es capaz de resistir muy altas temperaturas debido a su alto punto de fusión (llegando a ser de unos  $2000^\circ\text{C}$  en alúminas monocristalinas). Es esta estabilidad térmica lo que hace que la alúmina sea muy empleada en componentes refractarios para hornos, turbinas y conducciones que deban operar a elevadas temperaturas (figura 1.9)



**Figura 1.9.-** Aplicaciones de la alúmina.

También se emplea alúmina como material abrasivo, usándose en componentes resistentes al desgaste o herramientas de corte (su dureza permite elevar la velocidad de corte).

Las bujías para motores de ignición forzada (gasolina) también son una aplicación destacable debido al volumen de producción necesario en este sector.

Su aplicación eléctrica y electrónica se reduce a aislantes en todo tipo de dispositivos, desde planchas aislantes a sustratos en microelectrónica de ordenadores.

También puede formar parte de materiales compuestos de matriz cerámica, e incluso como capa de desgaste en determinados blindajes militares.

Las fibras de alúmina se regentan por marcas comerciales; así se encuentran las fibras Nextel™ de la compañía 3M (fibras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) usado como protección térmica en el transbordador espacial o las fibras Sumika™ de la corporación japonesa Sumimoto.

La alúmina también tiene un importante papel en el campo médico, especialmente en el área de la ortodoncia donde su aplicación para la producción de “brackets” cerámicos ha ido en aumento en los últimos años. La alúmina monocristalina de carácter artificial también se emplea en la producción de “brackets” dentales y para gemas artificiales o como sensores y receptores de láser.

### 1.2.2. SINTERIZACIÓN

Existen diferentes calidades de alúmina dependiendo de cómo se lleve a cabo el proceso de sinterización. De acuerdo a esto existen alúminas sinterizadas en fase sólida y alúminas sinterizadas en fase líquida.

#### a) Sinterización en Fase Sólida.

Las alúminas sinterizadas en fase sólida tienen un nivel muy elevado de pureza (superior al 99.7% en peso), esto le confiere muy buenas propiedades a alta temperatura (tabla 1.5).

Los primeros estudios de sinterización de alúmina en fase sólida surgieron de la necesidad, en los años 50, que tuvieron los investigadores estadounidenses de *General Electric* de desarrollar un material translúcido para las carcasas de las lámparas de descarga de vapor de sodio. El problema radicaba en la inherente porosidad del material sinterizado empleado, ya que los poros dispersaban la luz visible cuando ésta pasaba a través de ellos. Descubrieron que la adición de un 0.25% en peso de  $\text{MgO}$  permitía que la alúmina fuera translúcida, ya que al sinterizarla a  $1700\text{-}1800^\circ\text{C}$  en una atmósfera de hidrógeno, su porosidad decrecía en gran medida. El material resultante fue patentado bajo la marca comercial Lucalox™.

Estos primeros trabajos sobre sinterización de alúmina en fase sólida eran complicados por dos razones: la presencia de una fase líquida proveniente de las impurezas del polvo y la alta porosidad, no se alcanzaban altas densidades en las piezas debido a la aglomeración del polvo de partida. Se obtenían microestructuras anisótropas con granos de crecimiento exagerado y bordes planos. Se demostró que este tipo de microestructuras era debida a la presencia de una fase líquida. El

problema se resolvió dopando la alúmina con MgO que tiene un efecto homogeneizante en la microestructura ya que elimina el crecimiento discontinuo de grano, suprime la separación poro-grano en los bordes y disminuye la velocidad promedio de crecimiento de grano. De tal forma que empleando alúminas de alta pureza dopadas con magnesia se pueden obtener piezas sinterizadas con altas densidades

**Tabla 1.5.-Propiedades de alúminas de pureza superior al 99%.**

<i>Propiedad</i>	<i>&gt;99.9</i>	<i>&gt;99.7*</i>	<i>&gt;99.7**</i>	<i>99-99.7</i>
<b>Densidad (g cm<sup>-3</sup>)</b>	3.96-3.98	3.6-3.89	3.65-3.89	3.89-3.96
<b>Dureza (GPa) HV 500g</b>	19.3	16.3	15-16	15-16
<b>Tenacidad de fractura, K<sub>IC</sub> (MPa m<sup>1/2</sup>)</b>	3.8-4.5	-	-	5.6-6
<b>Módulo de Young (GPa)</b>	400-410	300-380	300-380	300-400
<b>Resistencia a compresión (MPa)</b>	>2600	2600	2600	2600
<b>Resistencia a flexión (MPa)</b>	550-600	160-300	245-412	550
<b>Coefficiente de expansión térmica (10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>) 200-1200°C</b>	6.5-8.9	5.4-8.4	5.4-8.4	6.4-8.2
<b>Conductividad térmica (W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)</b>	38.9	28-30	30	30.4
<b>Intervalo de sinterización (°C)</b>	1600-2000	1750-1900	1750-1900	1700-1750

\* Recristalizado sin MgO

\*\*Recristalizado con MgO

### **b) Sinterización en fase líquida**

La otra gran vía de sinterización de alúminas comerciales es la sinterización en fase líquida. Las alúminas así obtenidas tienen un nivel de pureza inferior comparadas con las alúminas sinterizadas en fase sólida, oscilando normalmente entre el 80 y el 99.7% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este nivel de impurezas más elevado le confiere a las alúminas sinterizadas en fase líquida unas propiedades inferiores (tabla 1.6).

La principal característica de esta vía de sinterización es la aparición de una fase líquida durante la misma, permitiendo que el proceso de densificación sea más rápido y a temperaturas inferiores a las necesarias en la sinterización en estado sólido.

Esto es debido a la presencia de CaO y SiO<sub>2</sub> en la mayoría de alúminas comerciales. La presencia de la sílice conforma la fase líquida a las temperaturas de sinterización y, debido a su baja solubilidad en la alúmina, solidifica al enfriarse en una fase intergranular vítrea. No obstante esto provoca que los granos sean altamente anisótropos. Una vez más, la adición de magnesita al proceso puede solucionar este problema.

**Tabla 1.6.-Propiedades de alúminas de pureza superior al 80%.**

<i>Propiedad</i>	99-96.5	94.5-96.5	86-94.5	80-86
<b>Densidad (g cm<sup>-3</sup>)</b>	3.73-3.8	3.7-3.9	3.4-3.7	3.3-3.4
<b>Dureza (GPa) HV 500g</b>	12.8-15	12-15.6	9.7-12	-
<b>Tenacidad de fractura, K<sub>IC</sub> (MPa m<sup>1/2</sup>)</b>	-	-	-	3.4
<b>Módulo de Young (GPa)</b>	300-380	300	250-300	200-240
<b>Resistencia a compresión (MPa)</b>	1700-2500	2000-2100	1800-2000	
<b>Resistencia a flexión (MPa)</b>	230-350	310-330	250-330	200-300
<b>Coefficiente de expansión térmica (10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>) 200-1200°C</b>	8-8.1	7.6-8	7.6-7	-
<b>Conductividad térmica (W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)</b>	24-26	20-24	15-20	-
<b>Intervalo de sinterización (°C)</b>	-	1520-1600	1440-1600	-

Las alúminas sinterizadas sin MgO presentan un crecimiento anormal de grano debido a la concentración local de heterogeneidades químicas (impurezas) en los bordes de grano. La distribución de la fase vítrea tiene un efecto directo sobre la microestructura. En las zonas con menores concentraciones de fase vítrea, los poros permanecen anclados a los bordes de grano, mientras que con mayores concentraciones de impurezas, los poros se separan de los bordes de grano acelerando el crecimiento de las partículas.

Añadiendo MgO a la alúmina se consigue una microestructura con una distribución de granos equiaxiales, reduciendo la anisotropía de forma similar a la sinterización en estado sólido. La adición de magnesita influye en la solubilidad de la sílice en la alúmina, incrementándola, y provocando así una disminución del contenido

vítreo en los bordes de grano. Además se consigue que la distribución de la fase vítrea sea mucho más regular (homogénea); por lo tanto puede decirse que el MgO actúa como un estabilizador microestructural en la sinterización de la alúmina independientemente de la presencia de fase líquida.

### 1.2.3. MOLDEO POR INYECCIÓN DE ALÚMINA

Existen numerosos estudios sobre moldeo por inyección de alúmina. Dichos estudios se enfocan en alguna de las etapas del proceso, bien sea en la selección del ligante, etapa de mezcla, eliminación del ligante, sinterización, etc. Los tamaños de partícula empleados en estos trabajos suelen estar entre 0.4-1.9  $\mu\text{m}$ . Las cargas de polvo presente en las mezclas comúnmente están entre el 52-60% en volumen. En general, dichos trabajos no llegan a estudiar el proceso PIM completo y, lo que sería importante, no estudian la influencia de la carga de polvo sobre las distintas etapas, es decir, no existe evidencia alguna de que efectivamente la carga que estos autores emplean sea la óptima para el proceso. Entre los pocos estudios que destacan por evaluar la influencia de la carga de polvo en las distintas etapas del proceso PIM, se encuentra el de Lin y colaboradores<sup>56</sup>. Estos autores obtienen experimentalmente que la carga crítica en volumen de polvo es del 56% siendo este valor bastante inferior al obtenido por ellos mismos mediante la aplicación de distintas ecuaciones empíricas. En su trabajo llegan a estudiar algunas propiedades en las piezas finales obtenidas a partir de mezclas con distintos contenidos de polvo. El resto de los trabajos que suelen evaluar el efecto de la carga, se centran en el estudio reológico. Por ejemplo, Krauss *et al.*<sup>75,76</sup> estudian el comportamiento reológico de mezclas con distintas cargas de alúmina y, mediante el análisis de las curvas de viscosidad, concluyen que la mezcla que exhibe un mejor comportamiento reológico es la que contiene un 55% en volumen de alúmina. Por otro lado, J. Janardhana Redy *et al.*<sup>12</sup> realizan un estudio reológico muy completo de mezclas con diferentes cargas de alúmina.

La tabla 1.7 recoge un resumen de las publicaciones que involucran a la alúmina procesada mediante la tecnología CIM. En ella se puede observar que se han desarrollado una serie de ligantes. Existen cuatro grandes grupos de ligantes empleados para el procesado de la alúmina: los basados en cera, en polipropileno (PP), polietilenglicol (PEG), poliestireno (PS), polietileno de baja densidad (LDPE) y etil-vinil-acetato (EVA). Sin embargo, ningún estudio reporta al polietileno de alta densidad (HDPE) empleado como componente mayoritario del sistema ligante a pesar de ser un polímero que suele usarse habitualmente en el moldeo por inyección en la

industria plástica. Por eso entre los aportes de la presente Tesis Doctoral se encuentra el desarrollo de un sistema ligante basado en HDPE para moldeo por inyección de piezas de alúmina.<sup>55</sup> Este estudio se ha enfocado desde la caracterización térmica y reológica del sistema ligante lo que constituye una manera diferente de abordar la etapa de mezcla ya que se han estudiado aspectos importantes como la miscibilidad de las mezclas mediante técnicas novedosas en el campo de los polímeros. Adicionalmente, se ha hecho un estudio sistemático de las diferentes etapas del proceso y la influencia de la carga de alúmina sobre cada una de ellas llegando, no sólo hasta la etapa de sinterización, sino hasta el estudio de las propiedades mecánicas de las piezas finales. Adicionalmente se ha logrado realizar una aplicación industrial de las mezclas desarrolladas permitiendo adaptar el proceso a la tecnología de microinyección de polvos para la obtención de “brackets” dentales.

**Tabla 1.7.-Trabajos sobre moldeo por inyección de alúmina.**

% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sistema Ligante	Composición	Referencia
56%v	PW :PP :CW:SA	66 : 20:10 :4 (%w)	S-T. Lin et al <sup>56</sup>
52%v	PW :PP : SA	29.7: 16.9:1.4 (%v)	T-Y. Chan et al <sup>57</sup>
56.6%v	PW :PP : SA	70 :25 : 5 (%w)	R-Y. Wu et al <sup>58</sup>
56.8%v	PW:PP:SA	60:30:5	K.S Hwang et al <sup>59</sup>
56,6%v	PW :PP :SA	70 :25 :5 (%w)	W-Ch. J. Wei et al <sup>60,61</sup>
60	PW:PP:SA	60:32.5:7.5	D.S Tsai et al. <sup>62</sup>
50-57	Cera microcristalina:polietileno	75:25	J. Janardhana Redy et al. <sup>12</sup>
87 (%w)	Cera:PE:aceite:estearato de butilo	61.5:15:15:8.5 (%w)	B. C. Mutsuddy <sup>63</sup>
25-65%v	iPP:aPP:SA	4:4:1	T. Zhang et al. <sup>64</sup>
56%v	aPP:iPP :SA	4:4:1 (%w)	T. Zhang et al. <sup>65</sup>
60%v	aPP:iPP :SA	4:4:1	T.Zhang et. al. <sup>66</sup>
60%v	PP :PW :SA	19 :19 :2 (%v)	R.V.B.Oliveira et. al <sup>67</sup>
32-57%v	aPP/PEwax o EVA/estearato de butilo		B. C. Mutsuddy <sup>68</sup>

Tabla 1.7.-Continuación...

% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sistema Ligante	Composición	Referencia
30-60%v	LDPE PP PS	Variable de acuerdo al cont. de polvo	M. Takahashi et al. <sup>69</sup>
50%v	LDPE:LDWAX:SA	40-80%v. LDWAX 1.06%v. SA	Bhat et al. <sup>70</sup>
40-65	LDPE:PW:SA	67:22:11	K. Okada et al. <sup>71,72</sup>
55%v	PEG :PEwax :SA	65 :30 :5 (%w)	W-W Yang et al. <sup>73,74</sup>
55-59%v	PEG:PVB:SA	2:1 (PEG:PVB) 25:1 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :SA)	A.Krauss et al. <sup>75,76</sup>
44-56%v	PEtOz:PEG:PE:SA	35:35:25:5	H. I. Bakan <sup>77</sup>
76-91(%w)	EVA:PW:SA	variable	O. Draper et al J.Mat. Proc. Techn. 92-93 (1999), 141
60%v	EVA:PW:SA	50 :34 :16 (%w)	M. Trunec et al <sup>37</sup>
65%v	EVA:PW:SA:DBP	11,5:11,9:6,3:5,3	T. Zhang et al <sup>78</sup>
60%v	(DBP:dibutil-talato)	13,2:13,6:7.2:6	
59.8%v	EVA:PW:SA:OA	51:34:9:6	M. Trunec et al <sup>79</sup>
57%v	PS :PW :SA	32.3 :6.5 :4.2	Y.H. Chung et al. <sup>80</sup>
60%v	PS :butiloleato	74 :26 (%w)	M. Dubus et al. <sup>81</sup>
60%v	PVA:PW:SA PVA:PW:OA PVA:PW:HSA		W.J Tseng <sup>82</sup>
56%v	POM (BASF)	44	S. Krug et al <sup>83,84,85</sup>
43%v	Agarosa	-	A.J. Millan et. al. <sup>86</sup>



### 1.3. “BRACKETS” DENTALES

Entre las aplicaciones de la alúmina conformada mediante la tecnología CIM, y una de las motivaciones de esta tesis, se encuentra la producción de piezas para tratamientos de ortodoncia denominadas “brackets dentales”. Los “*brackets*” o piezas de fijación dental se emplean en ortodoncia para la correcta alineación de los dientes.

El mercado de los “*brackets*” dentales está en pleno crecimiento a nivel mundial por diversas razones. En las sociedades occidentales este crecimiento se produce porque el cuidado de la boca ha pasado de guiarse por criterios meramente funcionales, centrados en la conservación de las piezas dentales; a guiarse por criterios estéticos

En este entorno el impacto estético del “*bracket*” ha pasado de ser un aspecto secundario a convertirse en una de las prioridades del paciente. Actualmente la mayor parte de los “*brackets*” se fabrican en acero inoxidable, con el consiguiente impacto estético en el paciente. Los “*brackets*” denominados “estéticos” por su menor impacto visual, se fabrican en alúmina debido a su translucidez además de su baja reactividad química.<sup>87</sup>

#### “Brackets” Metálicos

Los “*brackets*” metálicos, de acero inoxidable, se han utilizado por mucho tiempo. Sin embargo su carácter alérgico por su contenido de níquel los colocan en situación desfavorable respecto a los cerámicos pese a sus superiores propiedades mecánicas. Algunos autores sostienen que la acción alérgica de las aleaciones metálicas han sido sobreestimadas asegurando que el porcentaje de pacientes que reaccionan a las aleaciones que contienen níquel constituyen una pequeña fracción de la población<sup>88,89</sup>. Otros autores incluso se atreven a asegurar que los tratamientos de ortodoncia desensibilizan a quienes reciben la terapia.<sup>90</sup> Sin embargo existen estudios recientes que demuestran que el níquel tiene efectos genotóxicos por lo que se debe minimizar la exposición a este elemento y a aleaciones que lo contengan.<sup>91</sup>

En la actualidad se han intentado sustituir los aceros comúnmente empleados (AISI-316 y AISI-318) por aceros inoxidables con bajo o nulo contenido en níquel<sup>92-94</sup>. Sin embargo se necesita mayor investigación en este campo para encontrar la aleación de acero con una combinación óptima de resistencia mecánica y resistencia a la corrosión. Un posible sustituto de los “*brackets*” de acero son los de Titanio y sus aleaciones. Una de las desventajas es que su dureza es similar a la de los arcos que unen los “*brackets*”. La consecuencia de esto clínicamente es la imposibilidad de

transferir el torque por un aumento del desgaste debido a la baja dureza lo cual puede causar deformación plástica de los flancos.

Por consiguiente en el campo de los “brackets” dentales metálicos se debe continuar investigando para mejorar su dureza (en el caso de los de titanio y sus aleaciones) y conseguir una elevada dureza combinada con una buena resistencia a la corrosión y bajo contenido de níquel (en el caso de los de acero) para hacerlos comparables a los tipos existentes pero sin el riesgo implícito que representan para la salud.

### “Brackets” Estéticos

Dentro de este grupo se encuentran dos tipos de “brackets”: los cerámicos, elaborados de materiales como la alúmina (monocristalina y policristalina) y la circona con altos grados de pureza, y los plásticos, fabricados principalmente de policarbonato, poliacetales y recientemente la polisulfona.

En general, las propiedades que se buscan en los “brackets estéticos” son:

- ✓ Claridad óptica (transparencia o transmisión de luz): esta es una de las ventajas de los “brackets” de alúmina monocristalina ya que no poseen bordes de grano que son centros dispersores de luz (son transparentes). En el caso de los plásticos, la presencia de cargas puede afectar sus propiedades ópticas.
- ✓ Elevada dureza y por consiguiente buena resistencia al desgaste: estas características le confieren la capacidad de mantener la integridad estructural de la superficie cuando soportan las cargas mecánicas del arco, cuando se generan altos torques, o al soportar la fuerzas de la mandíbula al masticar. Los “brackets” cerámicos presentan una ventaja en este sentido con respecto a los de plástico.
- ✓ Baja degradación hidrolítica o enzimática
- ✓ No deben presentar riesgos para la salud: Uno de los problemas con los “brackets” de policarbonato (PC) es la posibilidad de liberación de bifenol-A (BPA). Este compuesto es similar a una hormona femenina denominada estradiol por lo que el organismo lo incorpora como tal y adapta su funcionamiento conduciendo a pubertad prematura y cáncer de ovarios en las mujeres e interrupción del normal crecimiento de los órganos reproductivos masculinos<sup>95</sup>. La alarma surgió al notar que pacientes que tenían cierto tipo de sellantes dentales presentaban altos niveles de BPA en la saliva. Aún falta

demostrar que efectivamente los “brackets” de PC revisten un verdadero riesgo para la salud pero ante las dudas siempre es preferible decantarse por un material inerte que no revista riesgos para la salud.

- ✓ Baja rugosidad: esta característica es crítica para evitar una alta fricción que pueda obstaculizar el movimiento de los dientes.

La mayoría de los “brackets” de plástico disponibles en el mercado poseen los problemas asociados a una baja dureza y resistencia al desgaste así como plastificación intraoral y reblandecimiento.<sup>96-98</sup> Por ejemplo, los de policarbonato presentan una baja resistencia al desgaste debido a su baja dureza y baja capacidad de transmitir el torque por su bajo módulo. La primera generación de “brackets” plásticos tiene excesiva deformación cuando están sujetos a cargas torsionales generadas por los arcos dentales. Además presentan decoloración durante el uso.

Recientemente se han elaborado “brackets” de polióxido de metileno que poseen una alta dureza y baja rugosidad. Sin embargo una de sus desventajas es su color lechoso y opacidad<sup>99</sup>. Además existe un riesgo en cuanto a la posible liberación de formaldehído en este tipo de piezas<sup>100</sup>.

En cuanto a los “brackets” de alúmina, se pueden clasificar en dos tipos: los de alúmina policristalina y los de alúmina monocristalina<sup>101,102</sup>. Los “brackets” de alúmina monocristalina frecuentemente presentan alta incidencia de fractura catastrófica por la ausencia de bordes de grano que inhiben el crecimiento de grietas.

.En general, los “brackets” cerámicos tienen una tenacidad de fractura inferior a los de acero inoxidable y, en el caso de los de alúmina monocristalina, pueden romperse durante su extracción.<sup>103-105</sup> Sin embargo, los “brackets” de alúmina policristalina poseen unas propiedades mecánicas aceptables y, aunque no son igualables a las de los “brackets” metálicos compiten con éstos no sólo por su alto valor estético sino porque no representan ningún riesgo para la salud ya que son inertes químicamente.

Adicionalmente, los “brackets” cerámicos son, en todos los sentidos, la alternativa a los “brackets” plásticos ya que poseen una mayor dureza y rigidez, mayor transparencia y menor reactividad en la cavidad bucal y un carácter biológico inerte.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- <sup>1</sup> R. M. German, "Powder Injection Molding". Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, USA, (1990)
- <sup>2</sup> K. Schwartzwalder, "Injection Molding of Ceramic Materials", Ceramic Bulletin, 28 (1949) 459-461
- <sup>3</sup> W. J. Millar, "Improved Machine for the Manufacture of Pottery", U.K. Patent 283151 (1929)
- <sup>4</sup> W. A. Trigos. "Method for Holding Materials" U.K Patent 400281 (1933)
- <sup>5</sup> B.C. Mutsuddy, R. G. Ford, "Ceramic Injection Molding". Chapman & Hall, London, UK. 1995.
- <sup>6</sup> P. K. Johnson, "Award Winning Parts Demonstrate P/M Developments", Internacional Journal of Powder Metallurgy and Powder technology, 15 (1979) 323-329.
- <sup>7</sup> J. R. G. Evans, "Injection Moulding" Materials Science and Technology: A comprehensive Treatment. Edited by R.W. Cahn, P. Haasen y E. J. Kramer. Wiley-VCH (1993) 269-309
- <sup>8</sup> M. A. Porter "Effects of Binder Systems for Metal Injection Molding" Master's Thesis. Lulea University of Technology 2003
- <sup>9</sup> D. F. Heaney, "Qualification Method for Powder Injection Molded Components", P/M Science and technology Briefs, 6(3) (2004) 21-27
- <sup>10</sup> B. C. Mutsuddy, "Injection Molding Research Paves Way to Ceramic engine Parts" Industrial Research and development" (1993) 76-80
- <sup>11</sup> N. H. Loh, S.B. Tor, K.A. Khor, "Production of metal matrix composite part by powder injection molding". Journal of Materials Processing Technology, 108 (2001) 398-407.
- <sup>12</sup> J. J. Reddy, M. Vijayakumar, "Combined model for prediction of viscosity of powder injection moulding mixes" Powder Metall, 44(2) (2001) 128-132
- <sup>13</sup> S. H. Ng, J. B. Hull, J.L. Henshall, "Machining of Novel Alumina/cyanoacrylate Green Ceramic Compacts", Journal of Materilas Processing Technology 175 (1-3) (2006) 299-305.
- <sup>14</sup> R. M. German, A. Bose, "Injection Molding of Metals and Ceramics", Metal Powder Industries Federation. Princeton, NJ, USA, (1997)
- <sup>15</sup> C.I. Chung, B.O. Rhee, M.Y. Cao, C.X. Liu, "Requirements of binder for powder injection molding", in: Advances in powder metallurgy proceeding, Powder metallurgy conference exhibition, MPIF, Princeton, NJ, USA, (1989) 67-78
- <sup>16</sup> L. Nyborg, E. Carlström, H. Bertilsson, "Guide to the injection moulding of ceramics and hardmetals.-Special consideration of fine powder". Powder Metallurgy, (1998) 41-44.

- <sup>17</sup> J. Sánchez Caba. "Purificación de Parafinas de Petróleo por Hidrogenación Catalítica". Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, (2003)
- <sup>18</sup> Iznar, A. Curso sobre tecnología del Petróleo y Gas. Módulo 7: "Especialidades las Parafinas". Instituto Superior de la Energía. (2001)
- <sup>19</sup> M. D. Sacks, C.S Khadilkar, G. W. Scheiffele, A. V. Shenoy, J. H. Dow and R. S. Sheu, "Dispersion and Rheology in Ceramic Processing"; pp. 495-515 in *Ceramic Powder Science*. Edited by G. L. Messing, K.S Kazdianasni, J. W McCauley and R. H. Harber. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1987.
- <sup>20</sup> M. T Martin, R. J James and B Haworth, "Injection Moulding of Hardmetals Components", *Met. Powder Rep.* , 43 (12) (1988). 816-23
- <sup>21</sup> F. M Fowkes, "Dispersions of Ceramics Powders in Organic Media; pp. 411-21 in *Ceramic Powder Science*. Edited by G.L Messing, K. S Kazdianasni, J. W McCauley, and R Harber. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1987.
- <sup>22</sup> J. G Zhang, M.J Edirisinghe, and J.R.G Evens, "The Use of Silane Coupling Agents in Ceramic Injection Moulding", *J. Mater. Sci.*, 23 (6) (1988) 2115-20.
- <sup>23</sup> Y. N. Sun, M. D. Sacks, and J.W Williams, "Pyrolysis Behavior of Acrylic Polymer and Acrylic Polymer/Ceramic Mixtures"; pp.538-48 in *Ceramic Powder Science II*, vol. I, Part A edited by G.L Messing, E.R Fuller, and H. Hausner.American Ceramic Society, Columbus, OH, 1988.
- <sup>24</sup> K. E. Howard, C. D. E. Lakeman, and D.A Payne, "Surface Chemistry of Various Poly(Vinyl butyral) Polymers adsorbed onto Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(8) (1990).2543-46
- <sup>25</sup> M.J Edirisinghe, "The effect of Processing Additives on the Properties of a Ceramic-Polymer Formulation". *Ceram. Int.*, 17 (1991) 89-96.
- <sup>26</sup> M. Green, T. Kramer, M. Parish, J. Fox, R. Lalanandham, W. Rhine, S. Barclay, P. Calvert, and H. K Bowen, "Chemically Bonded Organic Dispersants"; pp. 449-65 in *Ceramic Powder Science*. Edited by G. L. Messing, K.S. Kazdianasni, J.W McCauley, and R.H Harber. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1987.
- <sup>27</sup> K. Lindqvist, E. Carlstrom, M. Persson, and R. Carlsson, "Organic Silanes and Titanates as Processing Additives for Injection Molding of Ceramics", *J. Am Ceram Soc.*, 72(1) (1989) 99-103
- <sup>28</sup> R. Supati, N. H. Loh, K.A. Khor, S.B. Tor, Mixing and characterization of feedstock for powder injection molding, *Materials Letters*, 46 (2000) 109-114.
- <sup>29</sup> H. A. Barnes, J. F. Hutton, K. Walters, "An Introduction to Rheology", Elsevier Science, B.V., Ámsterdam, 1996.

- <sup>30</sup> Curso de Análisis y Caracterización de Polímeros: Reología de Polímeros Fundidos. Universidad del País Vasco. España.
- <sup>31</sup> R.P. Chabra, J. F. Richardson, "Non newtonian Flow in the Process Industries. Fundamentals and Engineering Applications", Butterworth Heinemann, Woburn, MA, USA, 1999
- <sup>32</sup> R. Moreno, "Curso de Introducción a la Reología. Principios Básicos de Reología". Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Madrid, España 2003
- <sup>33</sup> M. A. Ramos, M. R. de María Ruiz, "Ingeniería de los Materiales Plásticos" Ed. Díaz de santos SA, Madrid, España 1988
- <sup>34</sup> V. Goodship, "Arburg: Practical Guide to Injection Moulding", Rapra Technology Limited, Shawbury, UK, 2004.
- <sup>35</sup> J.L. Arazo Urraca, "Manual del Inyectador: Inyección de Termoplásticos". Plastic Comunicación, S.L. Barcelona, España 1999
- <sup>36</sup> H. M. Shaw, M. J. Edirisinghe, "Renoval of Binder from Ceramic Bodies Fabricated Using Plastic Forming Methods" Am. Ceram Bull., 72 (1993) 94-99
- <sup>37</sup> M. Trunec, J. Chilar, "Thermal Renoval of Multicomponent Binder from Ceramic Injection Mouldings". Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 2231-2241.
- <sup>38</sup> J. K. Wright, J.R.G. Evans, "Kinetics of Oxidative Degradation of Ceramic Injection-moulding Vehicle", J. of Mater. Sci. 26 (1991) 4897-4904
- <sup>39</sup> J. K. Wright, J.R.G. Evans, "Removal of Organic Vehicle from Moulded Ceramic Bodies by Capillary Action" Ceram. Int., 17 (1991) 79-87
- <sup>40</sup> D.S. Tsai, W.W. Chen, "Solvent Debinding Kinetics of Alumina Green Bodies by Powder Injection Molding". Ceram. Int. 21 (1995) 257-264
- <sup>41</sup> T. Chartier, M. Ferrato, J. F. Baumart, "Supercritical Debinding of Injection Molded Ceramics", journal of American Ceramic Society, 78 (1995) 1787-1792.
- <sup>42</sup> J. Ebenhöch, J. T. Maat, "Ceramic Injection Molding with a Polyacetal based Binder System" Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials 5 (1993) 45-56
- <sup>43</sup> M. Barsoum, "Fundamentals of Ceramics". McGraw-Hill International Editions, Singapur, 1997
- <sup>44</sup> W. Lee, W.M. Rainforth, "Ceramic Microstructures. Property Control by Processing", Chapman & Hall, London, UK 1994.
- <sup>45</sup> E. Rodríguez Senín, "Desarrollo del Proceso de Moldeo por Inyección de Polvos para la Obtención de Ferritas Blandas Utilizando Sistemas Ligantes Termoplásticos y Termoestables". Tesis Doctoral Universidad Carlos III de Madrid. 2007.

- <sup>46</sup> R. German, "Powder Injection Molding: Design and Applications. User's Guide". Innovative Material Solutions, Inc. USA. 2003
- <sup>47</sup> G. Herranz, B. Levenfeld, A. Várez, J.M Torralba, "Development of a new feedstock formulation based on high density polyethylene for MIM of M2 high speed steels", Powder Metallurgy, 48 (2) (2005) 134-138.
- <sup>48</sup> P. J. Vervoort, R. Vetter, J. Duszczyk, "Overview of Powder Injection Molding". International Powder Injection Moulding Symposium. Penn State University. USA 1995.
- <sup>49</sup> R. M. German, "Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials" Vol. 5. Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1998.
- <sup>50</sup> V. Piottter, T. Benzler, K. Mueller, R. Ruprecht, J. Hausselt, "Micro injection Molding of Components for Microsystems". Proc. 1<sup>st</sup>. euspen Topical Conf.,.1 (2000); Copenhagen/Denmark 182-189
- <sup>51</sup> G. Fu, H.H. Loh, S.B. Tor, Y. Murakoshi, R. Maeda, "Replication of Metal Microstructures by micro Powder Injection Molding", Materials and Design 25 (2004) 729-733
- <sup>52</sup> Z.Y. Liu, N.H. Loh, S.B. Tor, K.A. Khor, Y. Murakoshi, R. Maeda; "Binder System for Micropowder Injection Molding", Materials Letters 48 (2001) 31-38
- <sup>53</sup> R. Zauner, "Micro Powder Injection Moulding", Microelectronic Engineering 83 (2006) 11442-1444.
- <sup>54</sup> Z.Y. Liu, N.H. Loh, S.B. Tor, K.A. Khor, Y. Murakoshi, R. Maeda, T. Shimizu, "Micro-powder Injection Molding" Journal of Material Processing Technology 127 (2002) 165-168.
- <sup>55</sup> P. Thomas-Vielma, A. Cervera, B. Levenfeld, A. Várez, "Production of Alumina Parts by Powder Injection Molding with a Binder System Based on High Density Polyethylene". Journal of the European Ceramic Society 28 (2008) 763-771.
- <sup>56</sup> S. T. Lin, R. M. German, "Interaction Between Binder And Powder In Injection Moulding of Alumina", Journal of Materials Science , 29 (1994) 5207-5212.
- <sup>57</sup> T. Y. Chan, S.L. Lin, "Effects Of Stearic Acid on The Injection Molding of Alumina", Journal of The American Ceramic Society, 78 (10) (1995) 2746-2752.
- <sup>58</sup> R.Y. Wu, W.C.J. Wei, "Torque Evolution and Effects on alumina Feedstocks Prepared by Various Kneading Sequences", Journal of the European Ceramic Society, 20 (2000) 67-75.
- <sup>59</sup> K.S. Hwang, C.C. Hsieh, "Injection-Molded Alumina Prepared with Mg-Containing Binders", Journal of the American Ceramic Society, 88 (9) (2005) 2349-2353
- <sup>60</sup> W. C. Wei, S. J. Tsai, K. C. Hsu, "Effects of Mixing Sequence on Alumina Prepared by Injection Molding", Journal of the European Ceramic Society, 18 (1998) 1445-1451

- <sup>61</sup> W. C. Wei, R.Y. Wu, S. J. Ho, "Effects of Pressure Parameters on Alumina made by Powder Injection Moulding", *Journal of the European Ceramic Society*, 20 (2000) 1301-1310.
- <sup>62</sup> D. S. Tsai, W. W. Chen, "Solvent Debinding Kinetics of Alumina Green Bodies by Powder Injection Molding", *Ceramics International* 21 (1995) 257-264.
- <sup>63</sup> B. C. Mutsuddy, "Study of Ceramic Injection Molding Parameters", *Advanced Ceramic Materials*, 2(3A) (1987) 213-218.
- <sup>64</sup> T. Zhang, J.R.G. Evans, "Predicting the Viscosity of Ceramic Injection Moulding Suspensions" *Journal of the European Ceramic Society* 5 (1989) 165-172.
- <sup>65</sup> T. Zhang, J.R.G. Evans, "Relaxation Effects in Large Injection Moulded Ceramic Bodies", *Journal of the European Ceramic Society* 12 (1993) 51-59
- <sup>66</sup> T. Zhang, J.R.G. Evans, M. J. Bevis, "Control of Fibre Orientation in Injection Moulded Ceramic Composites", *Composites* 28A (1997) 339-346.
- <sup>67</sup> R. V. B. Oliveira, V. Soldi, M. C. Fredel, A. T. N. Pires, "Ceramic Injection Moulding: Influence of Specimen Dimensions and Temperature on Solvent Debinding Kinetics", *Journal of Materials Processing Technology* 160 (2005) 213-220.
- <sup>68</sup> B. C. Mutsuddy, "Rheological Characteristics of Ceramic Injection-Molding Mixes". *Langmuir*, 6(1) (1990) 24-27.
- <sup>69</sup> M. Takahashi, S. Suzuki, "Mixing and Flow Characteristics in the Alumina/Thermoplastic Resin System", *Journal of the American Ceramic Society*, 71(12) (1988) 1093-1099.
- <sup>70</sup> V. V. Bhat, G. Madras, P. Joshi, R. N. Das, A. M. Umarji, "Determination of Viscosities for Alumina-polyethylene Blends" *Journal of Materials Science* 37 (2002) 1333-1336.
- <sup>71</sup> K. Okada, Y. Nagase, "Viscosity and Powder Dispersion in Ceramic Injection Molding Mixtures", *Journal of Chemical Engineering of Japan* 33(1) (2000) 168-173.
- <sup>72</sup> K. Okada, Y. Nagase, "Prediction of Shear Viscosity for Ceramic Injection Molding Mixtures", *Journal of Chemical Engineering of Japan* 33(6) (2000) 927-929
- <sup>73</sup> W.W. Yang, K. Y. Yang, M.H. Hon, "Effects of PEG Molecular Weights on Rheological Behavior of Alumina Injection Molding Feedstocks", *Materials Chemistry and Physics* 78 (2002) 416-424.
- <sup>74</sup> W. W. Yang, K.Y. Yang, M.C. Wang, M.H. Hon, "Solvent Debinding Mechanism for alumina Injection Molded Compacts with Water-soluble Binders", *Ceramics International* 29 (2003) 745-756.
- <sup>75</sup> V. A. Krauss, E. N. Pires, A. N. Klein, M.C. Fredel, "Rheological properties of alumina injection feedstocks", *Materials Research*, 8(2), (2005) 187-190



- <sup>76</sup> V. A. Krauss, A. A. M. Oliveira, A. N. Klein, H. A. Al-Qureshia, M. C. Fredel. "A model for PEG removal from alumina injection moulded parts by solvent debinding", *Journal of Materials Processing Technology*, 182(1-3) (2007), 268–273.
- <sup>77</sup> H. I. Bakan "Injection Moulding of Alumina with Partially Water Soluble Binder System and Solvent Debinding Kinetics" *Materials Science and Technology* 7 (2007) 787-791.
- <sup>78</sup> T. Zhang, J.R.G. Blackburn, J. Bridgwater, "The Orientation of binders and Particles During Ceramic Injection Moulding" *Journal of the European Ceramic Society* 17 (1997) 101-108.
- <sup>79</sup> M. Trunec, J. Cihlar, "Thermal Debinding of Injection Moulded Ceramics", *Journal of the European Ceramic Society* 17 (1997) 203-209.
- <sup>80</sup> Y. H. Chung, K. Kato, n. Otake, "Melt Front Surface Asperity and Welding-defect Generation in Ceramic Injection Molding", *Journal of Material Processing Technology* 111 (2001) 219-224
- <sup>81</sup> M. Dubus, H. Burlet, "Rheological Behavior of a Polymer Ceramic Blend" *Journal of the European Ceramic Society* 17 (1997) 191-196
- <sup>82</sup> W. J. Tseng, "Influence of Surfactant on Rheological Behaviors of Injection-molded Alumina Suspensions". *Materials Science and Engineering A289* (2000) 116-122.
- <sup>83</sup> S. Krug, J. R. G. Evans, J. H. H. Maat, "Residual Stresses and Cracking in Large Ceramic Injection Mouldings Subjected to Different Solidification Schedules", *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 2535-2541.
- <sup>84</sup> S. Krug, J. R. G. Evans, "Methods of assessing Gate Solidification time in Ceramic Injection Moulding", *Ceramics Internacional* 25 (1999) 661-666.
- <sup>85</sup> S. Krug, J.R.G. Evans, J.H.H. ter Maat, "Differential Sintering in Ceramic Injection Moulding: Particle Orientation Effects", *Journal of the European Ceramic Society*, 22 (2002) 173-181
- <sup>86</sup> A. J. Millán, R. Moreno, M. I. Nieto, "Aqueous Injection Moulding of Alumina using Agarose" *Materials Letters* 47 (2001) 324-328.
- <sup>87</sup> "Microfabricación: Un Caso Real", *Imhe* (2006) 75-78
- <sup>88</sup> L.M. Menezes, L. C. Campos, C.C. Quintao, A.M. Bolognese, "Hypersensitivity to Metals in Orthodontics". *Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop.* 126 (2004) 58-64.
- <sup>89</sup> R.P. Kusy, "Clinical Response to Allergies in Patients". *Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop.* 125 (2004) 544-547.
- <sup>90</sup> H. Kerosuo, A. Kullaa, E. Kerosuo, L. Kanerva, A. Hensten-Pettersen, "Nickel Allergy in Adolescents in Relation to Orthodontic Treatment and Piercing of ears". *Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop* 109 (1996) 148-154.

- <sup>91</sup> F. Facció, P. Franceschetti, M. Cerpelloni, M.E. fracasso. "In vivo Study on metal release from Fixed Orthodontic Appliances and DNA Damage in Oral mucosa Cells". *Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop.* 124 (2003) 687-693
- <sup>92</sup> J. A. Platt, A. Guzman, A. Zuccari, D.W. Thornburg, B.F. Rhodes, Y. Oshida, "Corrosion Behavior of 2205 Duplex Stainless Steel". *Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop.* 112 (1997) 69-79
- <sup>93</sup> K.T. Oh, Y.S. Kim, Y.S. Park, K.N. Kim, "Properties of Super Stainless Steels for Orthodontic Applications", *J. Biomedical Mater. Res. B (Appl. Biomater)* 69 (2004) 183-94.
- <sup>94</sup> K.T. Oh, S.U. Choo, K.M. Kim, K.N. Kim, "A stainless Steel Bracket for Orthodontic Application", *Eur. J. Orthod* 27 (2005) 237-244.
- <sup>95</sup> T. Eliades, "Orthodontic Materials Research and Applications: Part2. Current Status and Projected Future Developments in Materials and Biocompatibility". *Am. J. Orthod. And Dentofacial Orthop.* 131 (2007) 253-262.
- <sup>96</sup> J.C. Aird, D.T. Mollet, K. Sharples, "Fracture of Polycarbonate Brackets-A related Photoelastic Stress Analysis". *Br. J. Orthod.* 15 (1988) 87-92.
- <sup>97</sup> R.G. Alkire, M.D. Bagby, M.A. Gladwin, H. Kim, "Torsional Creep of Polycarbonate Orthodontic Bracktes". *Dent. Mater.* 13 (1997) 2-6.
- <sup>98</sup> J.C. Aird, P. Durning, "Fracture of Polycarbonate edgewise Brackets. A Clinical and SEM Study". *Br. J. Orthod.* 14 (1986) 192-195.
- <sup>99</sup> S. Zinelis, T. Eliades, G. Eliades, M. Makou, N. Silikas. "Comparative Assesment of the Roughness, Hardness and Wear Resistance of Aesthetics Bracket Materials". *Dent. Mater.* 21 (2005) 890-894.
- <sup>100</sup> R. P. Kusy, J.Q. Whitley, "Degradation of Plastic Polyoxymethylene Brackets and the Subsequent Release of toxic Formaldehyde". *Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop.* 127 (2005) 420-427.
- <sup>101</sup> E. Azzeh, P. J. Feldon, "Laser Debonding of Ceramic Brackets: A Comprehensive Review". *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics* 123(1) (2003) 79-83.
- <sup>102</sup> D.A Flores, J.M. Caruso, G.E. Scout, M.T. Jeroudi, "The Fracture Strength of Ceramic Bracktes: A comparative Study". *Angle Orthod.* 60 (1990) 121-125.
- <sup>103</sup> F. Sernetz, J. Kraut, "Laboratory Evaluations on termal Debonding of Dental Brackets", *J. Clin. Dent.* 2 (1991) 87-91.
- <sup>104</sup> V.P. Joseph, PE Rossouw, "The Shear Bond Strengths of Stainless Steel and Ceramic Brackets used with Chemically and Light Activated Composite Resins". *Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop.* 97 (1990) 121-125.

---

<sup>105</sup> G. Scout, "Fracture Toughness and Surface Cracks-The Key to Understanding Ceramic Brackets". Angle Orthod. 58 (1988) 5-8.



# **CAPITULO 2**

## **OBJETIVOS**

---



# CAPÍTULO 2

## OBJETIVOS

Con la realización de esta Tesis Doctoral se persigue como objetivo principal desarrollar el proceso de Moldeo por Inyección de Polvos para la obtención de piezas de alúmina con aplicaciones en ortodoncia . Para la consecución de este objetivo principal se plantearon una serie de objetivos parciales de acuerdo a cada una de las etapas del proceso:

- Desarrollar un sistema ligante novedoso para el conformado de la alúmina basado en HDPE y cera.
- Caracterizar térmicamente el sistema ligante y sus componentes mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). Asimismo, estudiar la miscibilidad de las mezclas de polietileno/cera mediante la técnica de autonucleación y recocidos sucesivos (SSA).
- Caracterizar reológicamente el sistema ligante y sus componentes.
- Estudiar los parámetros reológicos de los “feedstocks” de alúmina en función de la carga cerámica y determinar su idoneidad para el proceso de inyección. Estimar la carga óptima de polvo mediante modelos matemáticos y técnicas experimentales.

- Optimizar los parámetros de inyección y caracterizar las piezas en verde.
- Diseñar ciclos de eliminación del ligante que permitan la obtención de piezas libres de defectos en tiempos razonables.
- Evaluar la influencia de factores como: la técnica de conformado, la carga de polvo y la presión de inyección sobre la sinterización.
- Evaluar el efecto de la carga sobre las propiedades mecánicas de las piezas inyectadas y compararlas con las piezas obtenidas mediante compactación uniaxial (CU).
- Adaptar el “feedstock” desarrollado al proceso de microinyección de polvos ( $\mu$ PIM) para la producción de “brackets” dentales.



**CAPITULO 3**  
**PROCEDIMIENTO**  
**EXPERIMENTAL Y MATERIALES**

---



# CAPÍTULO 3

## MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 3.1. MATERIALES

#### 3.1.1. POLVO DE ALÚMINA

Se empleó un polvo de alúmina *CT 3000 SG Alcoa World Chemicals*. Este tipo de polvos está dentro de la categoría de “*alúminas térmicamente reactivas*” del fabricante. Las características del polvo se pueden ver en la tabla 3.1.

La distribución de tamaños de partícula del polvo de alúmina se midió con un analizador de tamaños de partículas MasterSizer 2000 dotado de una unidad de control de dispersión vía húmeda Hydro 2000 SM. Las medidas se hicieron en etanol. La distribución de tamaños (figura 3.1) revela que es un polvo con una distribución bimodal: posee una distribución centrada en torno a  $1\mu\text{m}$ , siendo este tamaño muy próximo al dato suministrado por el proveedor (tabla 3.1), y otra distribución de tamaños en torno a unas  $100\mu\text{m}$ , esta última representa el tamaño de los

aglomerados que tienden a formarse como consecuencia del tamaño de partícula inicial tan pequeño. Si se observa la curva de frecuencia acumulada se puede ver que un 90% de las partículas (D90) posee un tamaño por debajo de unas 180  $\mu\text{m}$ , un 50% (D50) posee un tamaño inferior a 50  $\mu\text{m}$  y tan solo un 10% (D10) está por debajo de las 0.8  $\mu\text{m}$ .

**Tabla 3.1.-Propiedades del polvo de alúmina empleado según el fabricante.**

Propiedad/Método		Valor Típico	Valor Mínimo	Valor Máximo
Area Superficial Específica/BET	[ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	7.5	6.5	8.5
Tamaño de Partícula/D50 Cilas	[ $\mu\text{m}$ ]	0.8	0.5	0.8
Tamaño de Partícula/D90 Cilas	[ $\mu\text{m}$ ]	2.5	-	-
<b>Análisis Químico</b>				
Na <sub>2</sub> O	[%]	0.08	-	0.10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[%]	0.02	-	0.03
SiO <sub>2</sub>	[%]	0.03	-	0.07
CaO	[%]	0.02	-	0.03
MgO	[%]	0.07	0.05	0.10

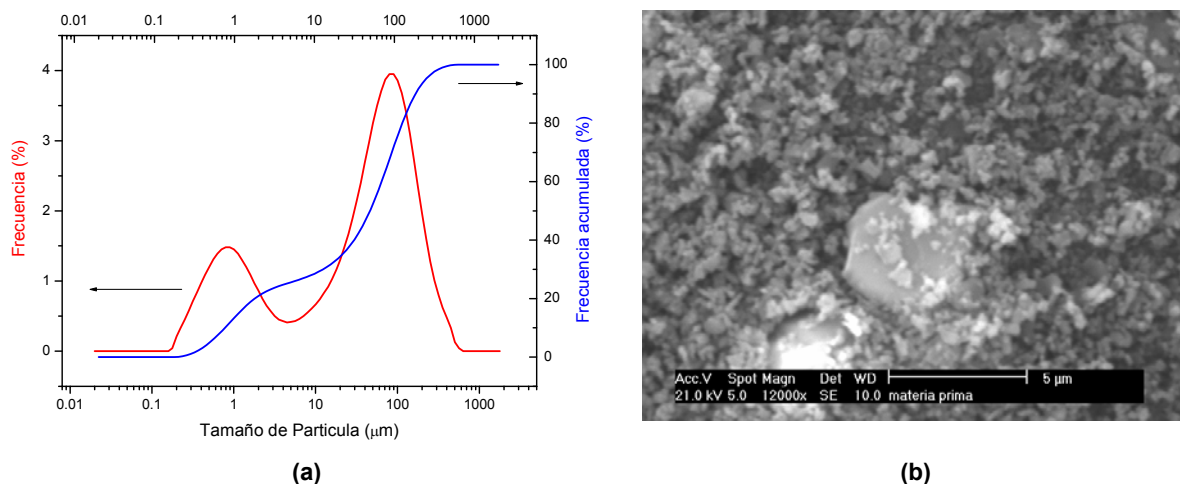
La morfología del polvo se analizó mediante un Microscopio Electrónico de Barrido Philips XL30 dotado de detector de electrones secundarios (SE), detector de electrones retrodispersados (BSE) y detector EDAX 4i y Software de Philips para el análisis elemental. En la figura 3.1b se puede ver la micrografía obtenida. Se aprecia que es un polvo con una morfología irregular y se pueden observar pequeños aglomerados en torno a unas 5  $\mu\text{m}$ .

La densidad del polvo, medida en un picnómetro de He marca Micromeritics Accupyc 1330, es de 3.950(2)  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

Las características del polvo aportarán una serie de ventajas al proceso pero, adicionalmente, habrá una serie de factores menos favorables que habrá que tener en cuenta en algunas de las etapas de la tecnología PIM.

En primer lugar, el partir de un polvo de un tamaño tan pequeño, permitirá una buena retención de forma durante la etapa de eliminación del ligante y favorecerá la sinterización activándola debido a su alta energía superficial. Además el hecho de poseer una distribución de tamaños bimodal favorecerá el empaquetamiento. Por otro

lado, su forma irregular también beneficiará la estabilidad dimensional de la pieza tras la eliminación del ligante.



**Figura 3.1.-**Características del polvo de alúmina empleado: (a) distribución granulométrica y (b) micrografía SEM.

Algunos efectos negativos de las características del polvo a tener en cuenta durante el proceso son: la necesidad de emplear técnicas de mezclado con altas velocidades de cizalla que permitan romper los aglomerados. Además se puede dificultar la eliminación del ligante requiriendo mayores tiempos o velocidades más lentas en esta etapa y adicionalmente los “feedstock”s (mezcla polvo-ligante) pueden requerir mayores cantidades de ligante para facilitar el flujo<sup>1-3</sup>.

Por otro lado, el polvo seleccionado es adecuado para emplear también en el proceso de microinyección de polvos (μPIM) donde se requieren polvos con tamaños de, al menos, un orden de magnitud menor que la mínima dimensión interna requerida en la pieza<sup>4-8</sup>. Por lo que el partir de un polvo con las características mencionadas aportará beneficios en el proceso de obtención de los “brackets” dentales mediante μPIM.

Los beneficios que aportará el polvo de alúmina durante el proceso de compactación uniaxial son principalmente la retención de forma y las mismas ventajas durante la sinterización mencionadas previamente.

### 3.1.2. SISTEMA LIGANTE

Como se mencionó en el capítulo anterior, para el proceso de moldeo por inyección de polvos, es conveniente que el sistema ligante sea multicomponente. Hay un componente mayoritario, que constituye la “columna vertebral” del sistema ligante ya que representa el soporte de la pieza y le confiere estabilidad y resistencia durante todas las fases previas a la eliminación. Como componentes principales del sistema ligante se emplean comúnmente polímeros termoplásticos. El componente secundario suele ser una cera que mejora las propiedades de flujo de la mezcla y puede ser eliminada durante las primeras fases de la etapa de eliminación. También se emplean pequeñas cantidades de agentes de acoplamiento o lubricantes que actúan mejorando la interacción del ligante con el polvo y disminuyen la fricción de la mezcla con las paredes del equipo.<sup>2,9</sup>

Para el desarrollo de esta Tesis Doctoral se eligió como componente principal del sistema ligante un polietileno de alta densidad (HDPE). Este polímero se ha empleado exitosamente como componente de sistemas ligantes para el moldeo por inyección de polvos<sup>10,11</sup>, sin embargo no se encontró ninguna referencia donde se haya empleado este polímero para el moldeo por inyección de alúmina. El HDPE empleado tiene una densidad de  $0.955 \text{ g/cm}^3$  (ASTM D792-00) y un índice de fluidez de 25 g/10 min (ISO 1133, 2005), este valor de índice de fluidez al ser alto indica que el polímero tendrá una viscosidad adecuada para el proceso, lo que resulta muy conveniente ya que se partirá de un material que, además de conferirle buena resistencia a la pieza inyectada, tendrá buenas propiedades de flujo durante la etapa de inyección.

Como componente secundario se emplearon dos tipos de cera:

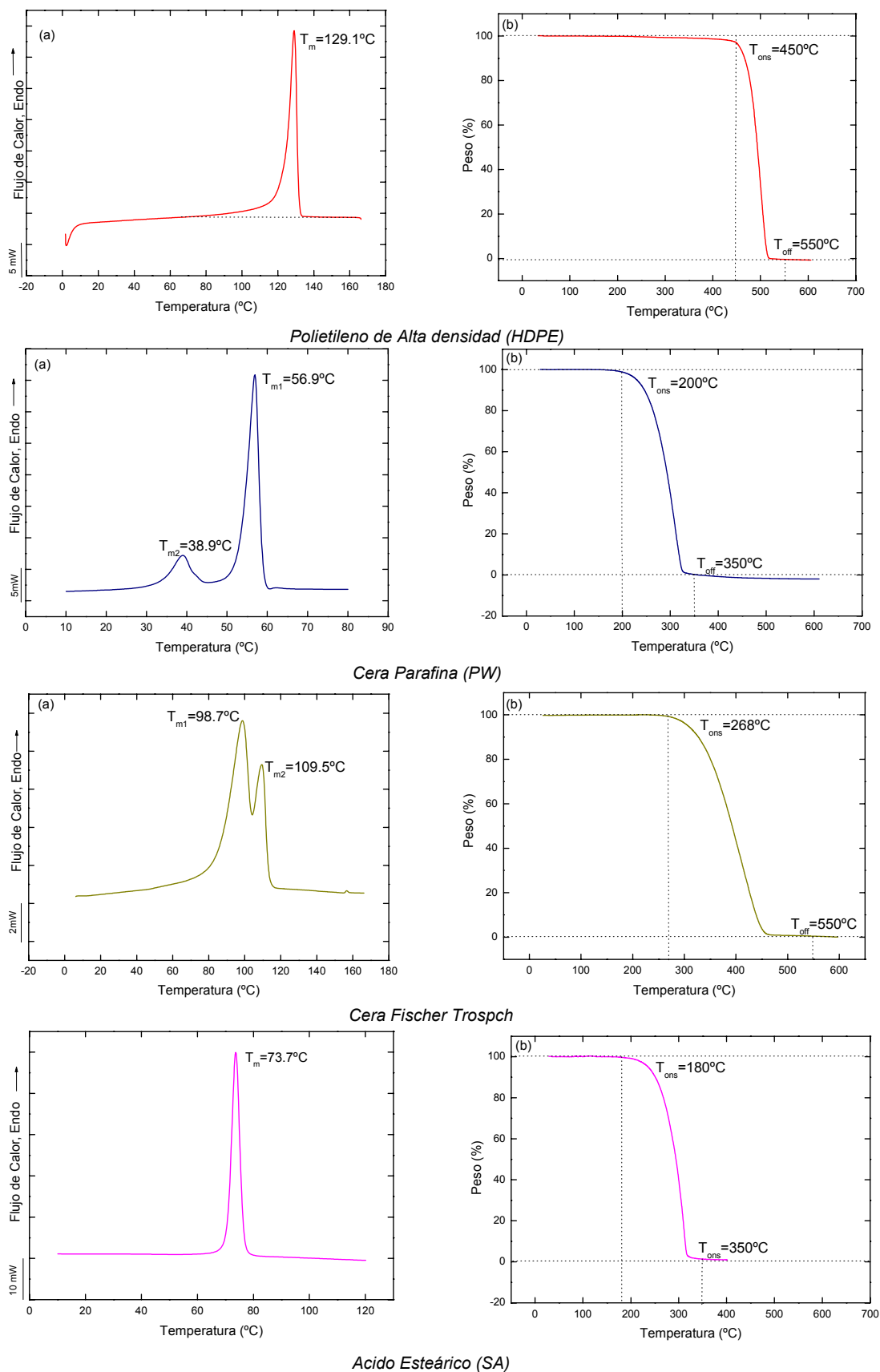
- a. Ceras derivadas del Petróleo (PW): se empleó una cera macrocristalina blanda de la marca Panreac con una densidad de  $0.91 \text{ g/cm}^3$  que está formada por una mezcla de hidrocarburos saturados, con un contenido mayor de cadenas lineales que ramificadas. Su peso molecular está en torno a los 350 g/mol. Su temperatura de fusión es de  $56.9^\circ\text{C}$  lo que permite deducir que el número de átomos de carbono promedio por cadena está entre 18 y 50 (C18-C50)<sup>12</sup>.
- b. Ceras sintéticas (FT): se empleo una cera del tipo Fischer Tropsch marca Sasolwax H105 con una densidad de  $0.95 \text{ g/cm}^3$ . Esta es una cera dura y su peso molecular está entre 750-900 g/mol. Posee una linealidad de casi el 98% y su temperatura de fusión es de  $98.6^\circ\text{C}$ .

Para mejorar la interacción entre el polvo y el sistema ligante se empleó ácido esteárico de la marca Panreac como agente de acoplamiento. Es un ácido carboxílico constituido por 18 átomos de carbono cuya fórmula química es  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ . Posee un extremo polar afín a la superficie del polvo y otro extremo menos polar que es compatible con el sistema ligante de naturaleza apolar. Esta disposición reduce la tensión superficial entre el sistema ligante y el polvo mejorando la mojabilidad <sup>13</sup>. La densidad del ácido esteárico empleado es de  $1.012 \text{ g/cm}^3$  medida mediante un picnómetro automático de He (Micromeritics Accupyc 1330).

Las temperaturas y entalpías de fusión de los tres componentes del sistema ligante fueron determinadas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un equipo de la marca Perkin Elmer Pyris 1 provisto de un sistema de refrigeración Intracooler Perkin Elmer que permite trabajar a altas velocidades de calentamiento y enfriamiento. La velocidad empleada fue de  $50^\circ\text{C/min}$ . También se realizó un análisis termogravimétrico para determinar el intervalo de temperaturas de descomposición de los componentes puros. Este estudio se realizó en un equipo de la marca Perkin Elmer Pyris 1 en atmósfera de aire y a una velocidad de  $10^\circ\text{C/min}$ . La temperatura de inicio y fin de la descomposición en este caso se determinó trazando una tangente en la meseta donde el peso es máximo o mínimo respectivamente y observando el punto en que la curva de peso se separa de dicha tangente. El análisis térmico de los componentes puros será útil para establecer las temperaturas de procesado y para evaluar los ciclos de descomposición en la etapa de eliminación del ligante. Los termogramas obtenidos se pueden observar en la figura 3.2.

Se puede observar que el componente mayoritario del sistema ligante, es decir, el HDPE funde a  $129.1^\circ\text{C}$ . Esta temperatura servirá de referencia para fijar la temperatura mínima de mezcla e inyección ya que habrá que emplear temperaturas superiores a ésta para garantizar que todo el ligante esté en estado fundido puesto que el HDPE es el componente de mayor peso molecular y por consiguiente el que posee mayor temperatura de fusión.

Los componentes de menor peso molecular poseen puntos de fusión inferiores al HDPE por lo tanto su análisis termogravimétrico será crucial para determinar la temperatura máxima de procesado de a fin de evitar su descomposición.



**Figura 3.2.-** (a) Calorimetría diferencial de barrido obtenida del segundo calentamiento y (b) curva termogravimétrica de los componentes del sistema ligante.



La cera parafina (PW) posee dos picos endotérmicos a 38.9°C y 56.9°C. Su descomposición ocurre en un intervalo relativamente estrecho de temperaturas, iniciándose a unos 200°C.

La cera sintética del tipo Fischer Tropsch (FT) posee dos picos endotérmicos: un pico principal a 98.7°C y otro a 109.5°C. Su descomposición ocurre a temperaturas mayores (268°C) que la cera parafina y en un intervalo más amplio.

La tabla 3.2 resume algunas de las propiedades de los compuestos empleados en la fabricación del sistema ligante.

**Tabla 3.2** Temperaturas de fusión ( $T_m$ ), de descomposición ( $T_d$ ), intervalos de descomposición ( $\Delta T_d$ ), entalpías de fusión ( $\Delta H_m$ ) y densidades ( $\rho$ ) de los componentes del sistema ligante.

	HDPE	PW	FT	SA
<b>Fórmula</b>	$(CH_2-CH_2)_n$	$C_nH_{2n+2}$	$C_nH_{2n+2}$	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
<b><math>T_m</math> (°C)</b>	129.1	56.9	98.6-110.0	73.7
<b><math>\Delta H_m</math> (J/g)</b>	186.6	201.0	225.6	213.6
<b><math>T_d</math> (°C)</b>	450-550	200-350	268-550	180-350
<b><math>\Delta T_d</math> (°C)</b>	90	170	200	165
<b><math>\rho</math> (g/cc)</b>	0.955	0.91	0.958	0.94

### 3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La metodología llevada a cabo ha tenido como secuencia básica las etapas del proceso de inyección de polvos ya conocidas: mezcla, inyección, eliminación del ligante y sinterización. Tras cada etapa se han utilizado distintas técnicas experimentales para una adecuada caracterización de las mezclas y de las piezas en verde y sinterizadas.

En la figura 3.3 se puede apreciar un esquema de la metodología seguida y las técnicas experimentales utilizadas tras cada etapa. En primer lugar se estudiaron las mezclas de polietileno con dos tipos de cera. Tras la caracterización térmica se determinó el tipo de cera más adecuado para realizar el proceso y se caracterizaron reológicamente las mezclas. Una vez establecida la composición óptima del sistema ligante se preparó el “feedstock” (mezcla polvo-ligante). Para ello, en primer lugar, se estudió la evolución del par de torsión con el tiempo de mezclas con diferentes cargas de alúmina (entre 50-60% en volumen) en una mezcladora de rotores. A continuación, para la producción a mayor escala de los “feedstocks”, se empleó una extrusora de doble husillo. Posteriormente, se evaluó la homogeneidad de los “feedstocks” y se caracterizaron reológicamente. Subsiguientemente se inyectaron piezas de flexión y toroides con los “feedstocks” fabricados. A continuación se diseñaron los ciclos de eliminación y sinterización.

Simultáneamente se realizó un proceso de microinyección de polvos ( $\mu$ PIM) para la producción de “brackets” y se optimizaron las diferentes etapas del proceso. También se obtuvieron piezas de flexión y preformas de “brackets” mediante compactación uniaxial y se compararon las propiedades obtenidas con las de las piezas producidas mediante PIM y  $\mu$ PIM.

A continuación se detallan los procedimientos seguidos.

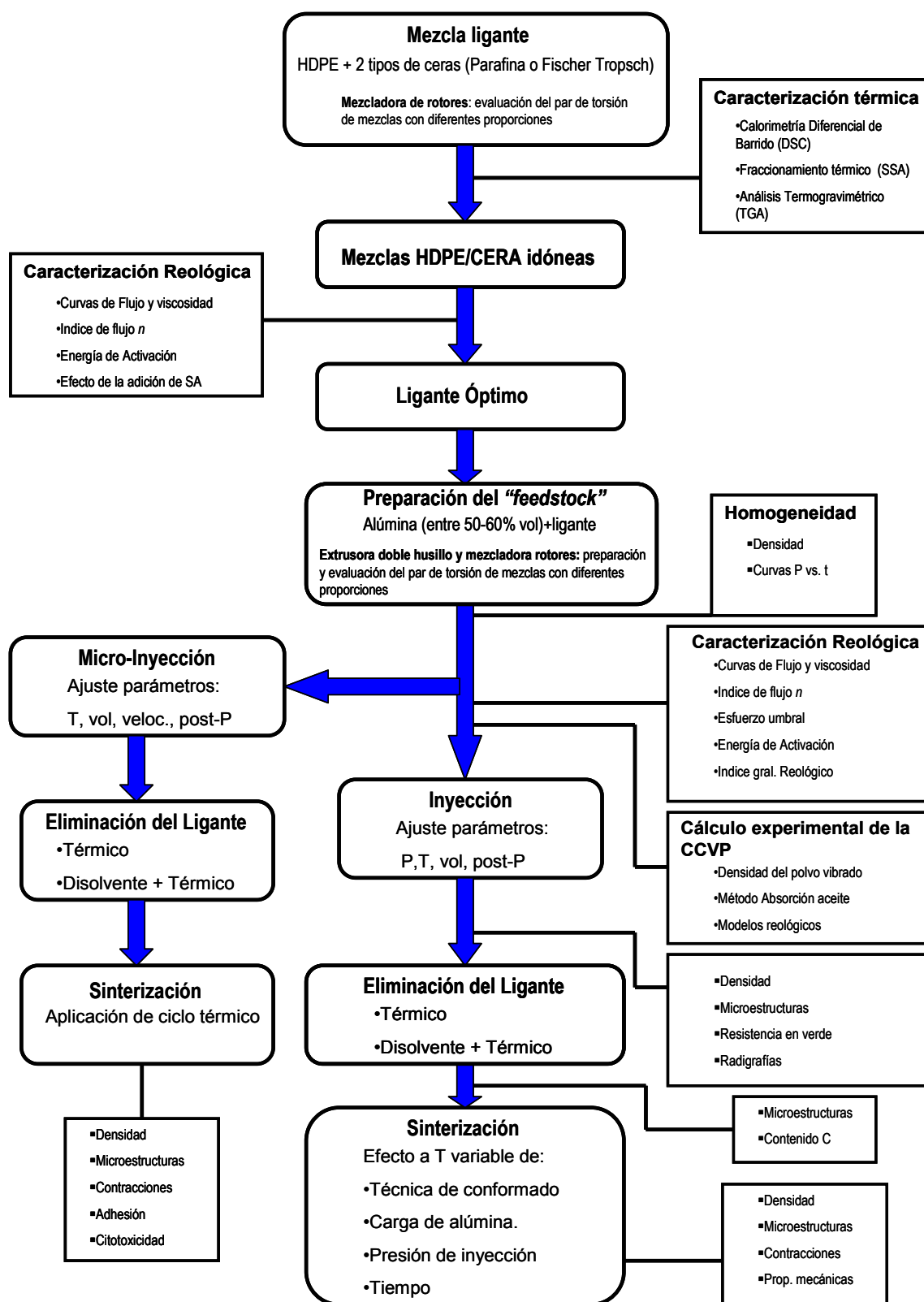


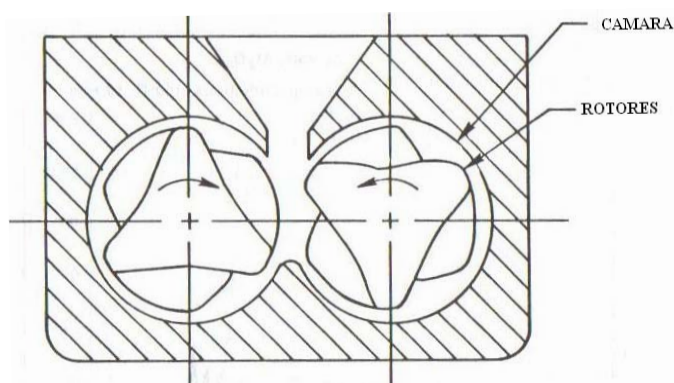
Figura 3.3.-Esquema del procedimiento experimental empleado.

### 3.2.1 PRODUCCIÓN DE PIEZAS DE ALÚMINA MEDIANTE MOLDEO POR INYECCIÓN DE CERÁMICOS (CIM)

#### 3.2.1.1. Obtención y Caracterización del Sistema Ligante

##### 3.2.1.1.1. Obtención del sistema ligante

En primer lugar se prepararon mezclas de polietileno de alta densidad (HDPE) con proporciones variables de dos tipos de cera: una cera parafina (PW) y otra cera sintética del tipo Fischer Tropsch (FT). Las mezclas se realizaron en una mezcladora de rotores marca ThermoHaake (Haake Rheocord 252) cuya cámara posee una capacidad de 69 cm<sup>3</sup> (figura 3.4). La cámara se llenó hasta un 70% de su capacidad según recomendaciones del fabricante. El equipo permite observar el progreso de la mezcla mediante la monitorización del par de torsión requerido para alcanzar una mezcla homogénea. El par de torsión es un indicativo del trabajo requerido para mezclar los componentes de la mezcla<sup>2</sup>.



**Figura 3.4.**-Esquema de la mezcladora de rotores

Las condiciones empleadas durante el proceso de mezcla se muestran en la tabla 3.1. El orden de adición de los componentes de la mezcla fue: primero el de mayor peso molecular (HDPE) y después el de menor peso molecular (ceras).

**Tabla 3.3.**-Condiciones empleadas durante la preparación de las mezclas HDPE/PW y HDPE/FT.

Parámetro	Valor
Temperatura mezcla (°C)	150
Velocidad (r.p.m.)	40
Tempo máximo de mezcla (min)	15

El tiempo de adición de los componentes se estableció mediante un seguimiento del par de torsión con el tiempo. Inicialmente se añadió el HDPE, el par de torsión mostró fluctuaciones hasta estabilizarse tras la fusión del polímero. Una vez

estabilizado el par de torsión, se añadió la cera. Las proporciones de las mezclas preparadas se pueden apreciar en la tabla 3.4

**Tabla 3.4.-**Proporciones de las mezclas fabricadas.

HDPE (%v)	95	90	80	70	60	50	40
CERA (%V)	5	10	20	30	40	50	60

Basado en estudios previos, se añadió un 4% de SA en sustitución de la parafina. La decisión de sustituir la parafina y no el HDPE se basó en el hecho de que el ácido esteárico difiere de la parafina en polaridad pero no en peso molecular o punto de fusión<sup>13</sup>.

### 3.2.1.1.2. Caracterización Térmica del sistema ligante

Para determinar la miscibilidad de los componentes del sistema ligante se realizaron estudios dinámicos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y se llevó a cabo el fraccionamiento térmico del polímero en presencia de los diferentes tipos de cera mediante la técnica de autonucleación y recocidos sucesivos (SSA, del inglés Successive Self-nucleation and Annealing)<sup>14</sup>. También se determinó el intervalo de descomposición de las mezclas mediante análisis termogravimétrico (TGA).

#### a) Analisis Térmico mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Las diferentes mezclas de polietileno con la cera se analizaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un equipo de la marca Perkin Elmer Pyris1. Los ensayos se realizaron en atmósfera de nitrógeno puro 99.99%. Las muestras de aproximadamente 0.8-1.2 mg. se calentaron desde 0°C hasta 170°C a una velocidad de 50°C/min y se mantuvieron a esta temperatura durante 3 minutos, de esta forma se borra la historia térmica del material. Posteriormente se registraron el enfriamiento y el calentamiento y se determinaron las entalpías y temperaturas de cristalización y fusión respectivamente.

#### **b) Análisis Mediante la Técnica de Autonucleación y Recocidos Sucesivos (SSA)<sup>14,16-18</sup>**

El fraccionamiento térmico en polímeros se refiere a técnicas basadas en calorimetría diferencial de barrido (DSC) que son capaces de fraccionar al polímero partiendo del estado fundido mediante el diseño cuidadoso del programa de temperaturas que se aplica a la muestra. Entre las técnicas comúnmente empleadas se encuentran la cristalización por etapas (SC, del inglés “Step-Crystallization”) y la técnica de autonucleación y recocidos sucesivos.

La técnica SC<sup>15</sup> induce la segregación molecular en función de la habilidad que tienen las cadenas o los segmentos de cadena para cristalizar a una temperatura específica y normalmente se emplean tiempos muy largos a cada temperatura de cristalización isotérmica. La técnica SSA, que se explicará más adelante, produce un mejor fraccionamiento que la SC empleando menores tiempos ya que involucra un tratamiento térmico más complejo que permite una mejor resolución. Esta técnica es útil, entre otras cosas, para: caracterizar materiales funcionalizados, caracterizar polietilenos entrecruzados, evaluar el proceso de polimerización y caracterizar mezclas de polímeros<sup>14,16-18</sup>. Por esto en el presente estudio se empleó la técnica SSA para evaluar la miscibilidad del polietileno con los distintos tipos de cera.

La técnica de autonucleación y recocidos sucesivos se puede entender como la acumulación de etapas de autonucleación y recocidos (SN, del inglés self- nucleation). Las etapas involucran la fusión parcial de un “estado cristalino estándar” seguido de una recristalización utilizando como autonúcleos los fragmentos de cristales dejados en la etapa de fusión previa. Por eso a continuación se describe primero el proceso de autonucleación y recocidos simples usando DSC.

#### **Procedimiento experimental para la Autonucleación (SN)<sup>19</sup>**

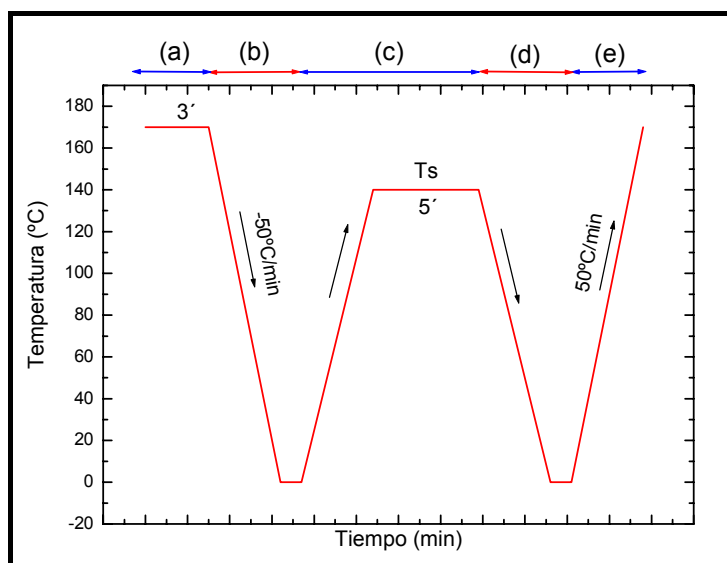
El proceso detallado de la SN se representa esquemáticamente en la figura 3.5 y se puede describir de la siguiente manera:

- a. *Borrado de la historia térmica previa:* se lleva la muestra a una temperatura por lo menos 25°C por encima de su temperatura de fusión ( $T_m$ ) y se mantiene a dicha temperatura durante 3 minutos. De esta forma se destruyen todos los núcleos térmicamente sensibles y se dejan sólo núcleos resistentes a la temperatura de naturaleza desconocida como restos de catalizador u otras heterogeneidades presentes en el polímero comercial. Experimentalmente se

eligió una temperatura de 170°C y se mantuvo la muestra a dicha temperatura durante 3 minutos para garantizar la eliminación de todos los núcleos sensibles a la temperatura.

- b. *Creación de un estado "estándar" inicial:* la muestra se enfría a velocidad constante hasta una temperatura lo suficientemente baja como para permitir la cristalización durante el enfriamiento. El pico que se registra durante este enfriamiento será la temperatura de cristalización "estándar" ( $T_c$  estándar) ya que es una función de la densidad de núcleos térmicamente estables en la muestra. La muestra se debe mantener a esta temperatura mínima durante unos 5 minutos o menos. La temperatura mínima elegida fue 0°C y se mantuvo a dicha temperatura durante 3 minutos. La velocidad empleada fue de 50°C/min.
- c. *Autonucleación:* la muestra se calienta a velocidad constante (la misma empleada en las etapas previas) desde la temperatura mínima escogida hasta una temperatura " $T_s$ " situada, al menos inicialmente, en el intervalo final de temperaturas de fusión y luego la muestra se mantiene durante 5 minutos a dicha  $T_s$ . Este tratamiento isotérmico a  $T_s$  provoca una fusión parcial y, dependiendo de  $T_s$ , un recocido de los cristales no fundidos. Además, algunas de las especies fundidas puede cristalizar isotérmicamente (después de ser autonucleada por los cristales que no fundieron). La temperatura  $T_s$  elegida inicialmente fue de 146°C, esta temperatura está situada en la zona final del termograma de calentamiento del HDPE puro.
- d. *Cristalización final después de la autonucleación:* la muestra se enfría a velocidad constante, se recomienda la misma empleada en etapas anteriores, desde  $T_s$  hasta la temperatura mínima escogida en el paso (b). Durante este enfriamiento las fracciones inicialmente fundidas del polímero a  $T_s$  cristalizarán empleando los fragmentos de cristales producidos por fusión parcial en la etapa (c) como autonúcleos. La temperatura pico de cristalización durante este barrido será mayor que la temperatura de cristalización "estándar" determinada en el paso (b) ya que la autonucleación debe haber aumentado sustancialmente la densidad de nucleación del material. La velocidad empleada en esta etapa, al igual que en las anteriores fue de 50°C/min.
- e. *Fusión final:* la muestra se calienta a velocidad constante desde la temperatura mínima escogida hasta la temperatura máxima de fusión establecida en el paso (a). En este calentamiento final se puede verificar el posible recocido de

cristales sin fundir ya que los cristales más gruesos fundirán a mayores temperaturas que aquellos cristalizados durante las etapas de enfriamiento.



**Figura 3.5:** Esquema del proceso de autonucleación del HDPE donde se indican las 5 etapas: (a) borrado de historia térmica, (b) creación del estado “estándar” inicial, (c) autonucleación, (d) cristalización tras la autonucleación, (e) fusión.

#### Autonucleación y Recocidos Sucesivos (SSA)<sup>14</sup>

Para aplicar la técnica SSA a las muestras se llevaron a cabo los siguientes pasos inmediatamente después de los pasos (a)-(c):

- a. *Enfriamiento desde  $T_s$ :* se enfría la muestra a velocidad constante desde  $T_s$  hasta la mínima temperatura escogida en paso (b). Durante este enfriamiento, la fracción del polímero que fue fundida a  $T_s$  cristalizará. Si la muestra se encuentra en Dominio I cristalizará a la  $T_c$  estándar. Si se encuentra en Dominio II cristalizará a mayores temperaturas ya que estará autonucleada y si se encuentra en Dominio III cristalizará inmediatamente durante el enfriamiento justo por debajo de  $T_s$ . La definición de estos dominios se hará en el capítulo de resultados.
- b. *Calentamiento hasta una nueva  $T_s$  o etapa de fraccionamiento:* se calienta la muestra hasta una  $T_s$  que estará unos 5°C por debajo de la anterior. La muestra se mantiene a esta  $T_s$  durante 5 minutos, lo que produce el recocido de los cristales no fundidos. Además, algunas de las especies fundidas puede cristalizar (tras ser nucleada por los cristales no fundidos)



mientras que los restos de segmentos de cadena cristalizables sólo podrán cristalizar tras un nuevo enfriamiento desde  $T_s$ .

- c. Se repiten los pasos (a) y (b) a temperaturas,  $T_s$ , cada vez menores. Normalmente se emplea una ventana de fraccionamiento de unos 5°C.
- d. *Fusión Final*: la muestra se calienta a 10°C/min desde la temperatura mínima escogida hasta la temperatura máxima escogida en paso (a).

El polímero fraccionado mostrará claramente una serie de picos de fusión que corresponden a la fusión de diferentes espesores lamelares promedio formados y recocidos a cada  $T_s$ .

El número de picos de fusión obtenidos mediante SSA será igual al número de temperaturas  $T_s$  seleccionadas que indujeron la nucleación y el recocido mas un pico de fusión adicional que corresponde a los cristales que se formaron durante el enfriamiento desde la  $T_s$  más baja empleada (este pico no estará presente si se ha barrido todo el intervalo de fusión con el intervalo de  $T_s$  empleado).

En la figura 3.6 puede verse el protocolo SSA aplicado a las muestras. El intervalo  $T_s$  elegido fue 128-93°C para el HDPE puro y 128-83°C para las mezclas, en cuyo caso se abarcó un mayor intervalo de temperaturas para tener en cuenta posibles desplazamientos de la temperatura de fusión del HDPE en presencia de la cera. La ventana de fraccionamiento fue de 5°C y en todos los casos se empleó una velocidad de 50°C/min.

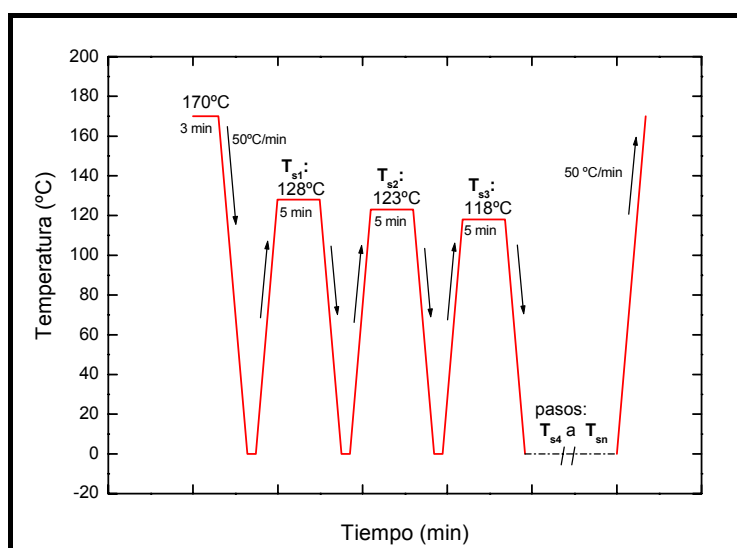


Figura 3.6.- Representación esquemática del protocolo SSA aplicado.

### **c) Análisis Termogravimétrico (TGA)**

Un analizador termogravimétrico es capaz de medir los cambios en peso en función de la temperatura y el tiempo. Este tipo de análisis se emplea frecuentemente para identificar los componentes en una mezcla basados en la estabilidad térmica de cada componente. Se registra la pérdida de peso de la muestra respecto a la temperatura.

En el presente estudio se tomaron muestras entre 5-10 mg de las mezclas y sus componentes y se calentaron a 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 600°C. Los ensayos se realizaron en un equipo de la marca Perkin Elmer Pyris 1 en atmósfera de aire. De esta manera, se determinaron los intervalos de temperaturas de descomposición de las mezclas.

#### **3.2.1.2. Obtención y Caracterización de los “feedstocks”**

##### **3.2.1.2.1. Obtención de los “feedstocks”**

Tras determinar la composición óptima del sistema ligante se procedió a la fabricación de los “feedstocks” (mezcla polvo-ligante).

En primer lugar, se prepararon mezclas, a pequeña escala, en la mezcladora de rotores descrita en el *apartado 3.2.1.1.1*. Para ello se añadieron cargas variables de alúmina (entre un 50-60% en volumen) al sistema ligante desarrollado. Primero se añadió el componente orgánico y a continuación se añadió la alúmina gradualmente manteniendo la cámara de la mezcladora a una temperatura de 150°C y los rotores girando a una velocidad de 40 r.p.m. La cámara se llenó hasta un 60% de su capacidad. Durante la preparación de las mezclas se registró la evolución del par de torsión frente al tiempo de mezcla para monitorizar la fusión y homogeneización de las mezclas.

A continuación, para fabricar a gran escala y poder obtener el granulado que sería empleada en la etapa de inyección, estas mezclas se realizaron en una extrusora de doble husillo de la marca ThermoHaake modelo Rheomex CTW100p que, a diferencia de la mezcladora, permite una producción en continuo.

Se prepararon mezclas con diferentes cargas de alúmina de 50, 55, 58 y 60% en volumen y se designaron de acuerdo a su contenido en polvo como A50, A55, A58 y A60. La tabla 3.5 muestra las proporciones de los componentes empleados en las mezclas. Los componentes de la mezcla se mezclaron previamente en seco en una

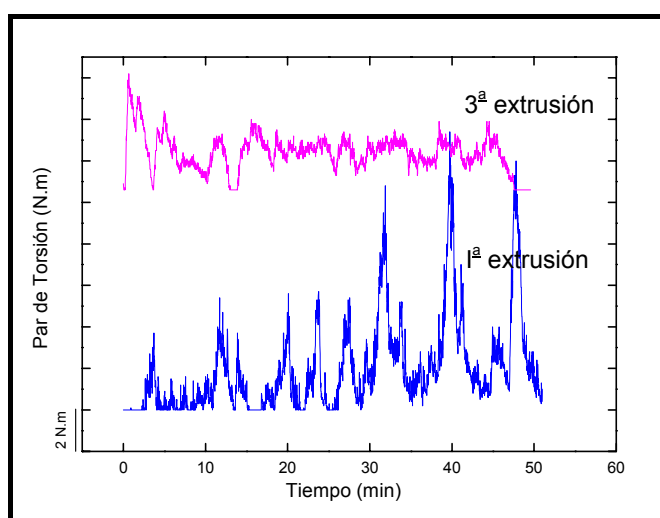
túrbula durante 30 minutos.

**Tabla 3.5.-**Composición de los “feedstock”s preparados.

Designación del “feedstock”	Contenido $\text{Al}_2\text{O}_3$ (%vol.)	Contenido HDPE (%vol.)	Contenido PW (%vol.)	Contenido SA (%vol.)
A50	50	25	23	2
A55	55	22.5	20.7	1.8
A58	58	21	19.32	1.68
A60	60	20	18.4	1.6

La extrusora posee tres zonas de calentamiento. Durante el proceso de fabricación se empleó un perfil de temperaturas creciente desde la zona de dosificación hasta la boquilla para favorecer el desplazamiento de la mezcla hacia la boquilla. El perfil empleado fue de 145-150-155°C. Las mezclas se pasaron hasta tres veces para garantizar la homogeneidad de las mismas. En la primera pasada la velocidad fue lenta (30 r.p.m.) para evitar que el polvo fluyera hacia la boquilla sin mezclarse con el ligante. En la segunda y tercera pasada se empleó una velocidad mayor (40 r.p.m.). En la figura 3.7 se muestran las curvas de par de torsión típicas obtenidas tras pasar la mezcla por la extrusora, se puede ver una mayor homogeneización de la mezcla después de pasarla una tercera vez por la extrusora. Esto se refleja en un menor valor medio del par de torsión y una menor fluctuación de éste con el tiempo. También se pueden ver los perfiles extruídos.

A continuación las mezclas se molieron, el granulado obtenido sería la materia prima para el proceso de inyección.



**Figura 3.7.-**Curvas de par de torsión frente al tiempo tras pasar la mezcla por la extrusora.

### 3.2.1.2.2. Evaluación de la homogeneidad.

Diversos estudios coinciden en que las propiedades de las piezas sinterizadas obtenidas mediante PIM serán mejores si se parte de “feedstocks” homogéneos ya que redundará en propiedades también homogéneas en las piezas finales<sup>20,21,22</sup>. La homogeneidad de los “feedstocks” se ha determinado mediante:

- Estudio de las *curvas de par de torsión* frente al tiempo: se asume que la mezcla es homogénea cuando el par de torsión alcanza un valor constante (estado estacionario).<sup>23</sup>
- Determinación de la dispersión de los valores de *densidad picnométrica* de diferentes porciones de un mismo lote de producción. Cuantas menos fluctuaciones haya en los valores de densidad más homogénea será la mezcla<sup>1</sup>.
- *Reometría capilar*, midiendo las fluctuaciones de la presión con el tiempo cuando se hace pasar la mezcla fundida a través de un capilar a una temperatura y velocidad determinadas.<sup>24</sup>

#### a) Curvas de Par de Torsión frente al tiempo.

Se empleó la mezcladora descrita en la sección 3.2.1.1.1 empleada en la fabricación del sistema ligante y de los “feedstocks”. Se registró el valor y las fluctuaciones del par de torsión con el tiempo de mezcla a 150°C y una velocidad de 40 rpm. Se asumió que la mezcla era homogénea cuando el valor del par de torsión alcanzó un valor constante.

#### b) Cálculo de la densidad de las mezclas.

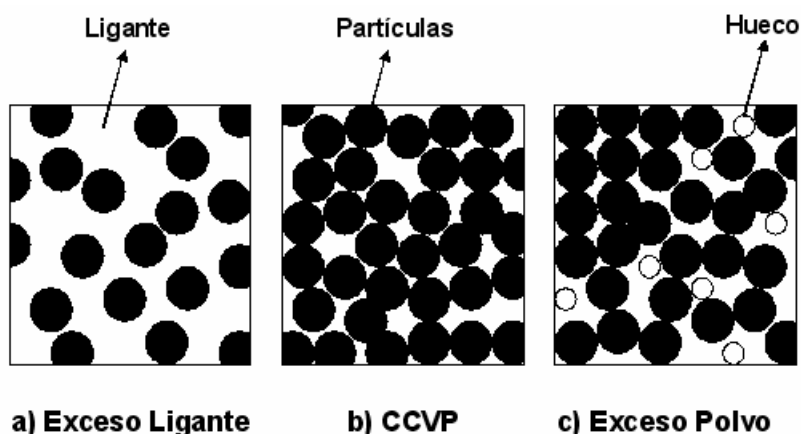
En el estudio se tomaron porciones distintas de un mismo “feedstock” y se realizaron hasta 5 mediciones en un picnómetro de He marca Micromeritics Accupyc 1330. La vasija del picnómetro se llenó hasta 2/3 de su volumen con el polvo. Las medidas se realizaron para los cuatro “feedstocks” (A50, A55, A58 y A60).

#### c) Curvas de Presión vs. tiempo.

. En el estudio se empleó un reómetro capilar (descrito en el apartado 3.2.1.3) con un capilar de 30 mm de largo y 1 mm de diámetro. Las medidas se hicieron a 150°C y una velocidad de cizalla de 1000 s<sup>-1</sup>.

### 3.2.1.2.3. Determinación de la CCVP.

Uno de los aspectos fundamentales cuando se desarrollan “feedstocks” para PIM es determinar la composición óptima polvo-ligante. Si se representa esquemáticamente las partículas de polvo dispersas en una matriz de ligante se pueden dar tres situaciones posibles (figura 3.8): una en la que haya un exceso de polvo en cuyo caso la viscosidad es muy elevada, otra en la que haya un exceso de ligante que resulta desfavorable para el proceso por los defectos que se pueden generar durante la eliminación y una excesiva contracción durante la sinterización, y una tercera situación en la que las partículas están empaquetadas lo máximo posible sin presión externa y todo el espacio entre ellas esté ocupado por ligante, esto es lo que se conoce con el nombre de carga crítica en volumen de polvo (CCVP).



**Figura 3.8.**-Esquema del sistema en función de la carga de polvo<sup>1</sup>.

Ninguna de estas tres situaciones es favorable para el proceso PIM. En la práctica, una mezcla polvo-ligante para PIM posee más ligante que el encontrado en el punto de carga crítica. De hecho, la viscosidad de la mezcla cambia muy rápidamente con la composición en regiones cercanas a la zona de carga crítica por lo que pueden existir problemas durante el moldeo en dichas regiones. Por esto es conveniente que los feedstocks para PIM se formulen con cargas por debajo de la CCVP para asegurar su homogeneidad y obtener dimensiones finales en las piezas que sean predecibles. Es aquí donde surge el concepto de *carga óptima* que se refiere a aquella carga de polvo para la cual todos los huecos entre las partículas están rellenos con la cantidad de ligante justa que a su vez permite que la mezcla tenga una viscosidad

razonablemente baja. Como primera aproximación, la carga óptima suele estar entre 2-5% por debajo de la CCVP.<sup>1</sup>

La CCVP se ha determinado a través de medidas de la densidad del polvo, mediante el método de absorción de aceite y mediante modelos reológicos.

#### **a) Densidad del Polvo Vibrado**

La densidad del polvo vibrado es un indicador de la densidad de empaquetamiento inherente a éste. Polvos que posean altas densidades del polvo vibrado o “tap density” requerirán menos ligante. La cantidad de polvo en el punto de carga crítica equivale a la relación entre la densidad del polvo vibrado y la densidad picnométrica del mismo<sup>1,25</sup>. Por consiguiente para determinar la relación entre ambas densidades primero se midió la densidad del polvo de alúmina ( $\rho_{teórica}$ ). A continuación, para medir la densidad del polvo vibrado ( $\rho_{tap}$ ) se siguió el procedimiento descrito en el estándar 04:1985 de la Metal Powder Industries Federation (MPIF) para determinación de la densidad aparente.

Luego se determinó la CCVP mediante la relación:

$$CCVP = \frac{\rho_{tap}}{\rho_{teórica}}$$

#### **b) Método de Absorción de aceite**

El método de absorción de aceite surgió como respuesta a una necesidad en la industria de la pintura ya que se había encontrado que las propiedades de una mezcla pigmento-disolvente cambiaban drásticamente por encima de la carga crítica de sólidos. Por este motivo se buscó determinar experimentalmente el valor crítico de pigmento en la pintura (CPVC, del inglés critical pigment volume concentration). Se desarrollaron varios métodos. Entre ellos Hay<sup>26</sup> diseñó un método para la determinación del valor de absorción de aceites en pigmentos usando un Plastógrafo tipo Brabender. Posteriormente Markhoff<sup>27</sup> y colaboradores aplicaron esta técnica para la estimación de la CBVC de mezclas cerámicas empleadas en la fabricación de componentes de alta tecnología mediante moldeo por inyección de cerámicos.

Este método es, por tanto, una modificación de la norma para ensayos de absorción de aceites y pigmentos adaptada al cálculo del contenido óptimo de ligante

para un polvo dado sin tener que caracterizarlo. El procedimiento está descrito en la referencia 2. En él se registra la variación del par de torsión en función del volumen de aceite añadido a una cantidad conocida de polvo situada en la cámara de la mezcladora con los rotores girando a una velocidad determinada. El incremento brusco en el par de torsión indica la región de carga crítica.<sup>2,28</sup> Conociendo el volumen de aceite añadido en el punto en que el par de torsión alcanzó su máximo se puede calcular la concentración crítica en volumen de polvo (CCVP) de acuerdo a la siguiente expresión:

$$CCVP = \frac{V_p}{V_p + V_a}$$

donde,

$V_p$  : volumen inicial de polvo añadido a la cámara de la mezcladora.

$V_a$  : volumen de aceite añadido al registrar el par de torsión máximo

En el estudio se llenó, a temperatura ambiente, la cámara de la mezcladora descrita previamente hasta su capacidad máxima con polvo de alúmina, mientras los rotores giraban a una velocidad de 50 rpm. A continuación se realizaron adiciones a velocidad constante de aceite de cacahuete (1ml/10min). Simultáneamente se registró el valor máximo de par de torsión alcanzado y se calculó la CCVP.

### c) Modelos Reológicos

La adición de cargas sólidas a un polímero altera las características reológicas del polímero fundido de varias maneras. El efecto de la concentración de partículas es tal vez la variable más ampliamente estudiada. Se conoce que la viscosidad de los sistemas cargados es superior que la de los sistemas no cargados a todos los niveles de carga<sup>29</sup>.

En general, la viscosidad aumenta por una mayor disipación de energía debido a la presencia de sólidos tal como fue inicialmente demostrado por Einstein<sup>30</sup> para suspensiones diluidas de esferas no deformables de un mismo tamaño que no experimentan movimiento Browniano:

$$\eta_r = 1 + 2.5\phi$$

donde  $\eta_r$  es la viscosidad relativa y  $\Phi$  es la fracción en volumen de partículas sólidas. Sin embargo, esta ecuación frecuentemente citada solo es válida para concentraciones muy bajas. Se han hecho muchos intentos para describir el comportamiento del flujo de sistemas altamente cargados en términos de la relación entre la viscosidad relativa y la fracción volumétrica de sólidos y para predecir la carga máxima en volumen de sólidos la cual es muy importante para estimar la carga óptima. Hasta el momento se han publicado más de cien modelos y algunos son modificaciones de la ecuación de Einstein para suspensiones concentradas.

Existen dos grupos de modelos matemáticos: aquellos que no predicen la CCVP y aquellos que predicen la CCVP<sup>31</sup>. Dentro del primer grupo se encuentran modelos como los de Thomas<sup>32</sup>, Ford<sup>33</sup>, Guth<sup>34</sup>, Vand<sup>35</sup> entre otros. Dentro del segundo grupo se encuentran Eilers<sup>36</sup>, Mooney<sup>37</sup>, Quemada<sup>38</sup>. En la presente tesis se han empleado los modelos mostrados en la tabla 3.6, comúnmente usados en la bibliografía, de los cuales sólo el de J. Janhardana Reddy<sup>39</sup> ha sido específicamente desarrollado para mezclas empleadas en la tecnología PIM.

**Tabla 3.6.-Modelos matemáticos y su Linealización para la obtención de la CCVP.**

Autor	Ecuación	x	y
Eilers <sup>36</sup>	$\eta_r = \left(1 + \frac{1.25\phi\phi_c}{\phi_c - \phi}\right)^2$	$\frac{\sqrt{\eta_r} - 1}{\phi}$	$\sqrt{\eta_r} - 1$
Mooney <sup>37</sup>	$\eta_r = \exp\left(\frac{2.5\phi\phi_c}{\phi_c - \phi}\right)$	$\frac{Lm\eta_r - 2.5\phi}{\phi}$	$Lm\eta_r$
Maron-Pierce <sup>40</sup>	$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_c}\right)^{-2}$	$\frac{1}{\phi}$	$\frac{\sqrt{\eta_r}}{\sqrt{\eta_r} - 1}$
Chong <sup>41</sup>	$\eta_r = \left(\frac{\phi_c - 0.25\phi}{\phi_c - \phi}\right)^2$	$\frac{1}{\phi}$	$\frac{\sqrt{\eta_r} - 0.25}{\sqrt{\eta_r} - 1}$
J. Janhardana Reddy <sup>39</sup>	$\eta_m\phi_L = \eta_m(\phi_L)_c + \eta_L(1 - (\phi_L)_c)$	$\eta_m$	$\eta_m\Phi_L$

donde,

$\eta_r$ : viscosidad relativa ( $\eta_m / \eta_L$ )

$\phi$ : fracción volumétrica de polvo



$\phi_c$  : fracción crítica en volumen de polvo

$\phi_L$  : fracción volumétrica del ligante

$(\phi_L)_c$  : fracción crítica en volumen del ligante

$\eta_m$  : viscosidad de la mezcla

$\eta_L$  : viscosidad del ligante puro

Todos estos modelos asumen una situación ideal en la que la suspensión está formada por partículas esféricas no deformables en cuyo caso la carga crítica es conocida y lo que estiman es la viscosidad relativa en función de la carga de sólidos. Por eso el primer objetivo fue determinar la viscosidad relativa de las mezclas y comparar estos valores experimentales con aquellos teóricos arrojados por los modelos reológicos. A continuación se linearizaron los modelos (tabla 3.6) y se calcularon los valores de CCVP. La carga óptima se consideró un 5-7% por debajo de la primera.

Los estudios se realizaron en un reómetro de extrusión capilar que será descrito en el siguiente apartado. Las medidas se hicieron a 150°C y a tres velocidades de cizalla: 100, 500 y 1000 s<sup>-1</sup>.

### 3.2.1.3. Caracterización Reológica de las Mezclas.

La caracterización reológica del sistema ligante y sus componentes (excepto la PW) se realizó mediante la técnica de extrusión capilar. En esta técnica, el polímero en estado fundido se obliga a fluir a través de un capilar y se registra la presión necesaria para que el material fluya a una velocidad determinada. Por lo tanto, la mezcla es sometida a un proceso de deformación en flujo continuo.

Las medidas se hicieron en un reómetro de extrusión capilar marca *Haake Rheocap S20* con control de temperaturas de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . El equipo tiene un transductor de presión de 400 bar (empleado en el estudio del sistema ligante) y otro de 1500 bar (empleado en el estudio de los “feedstocks”) situado a la entrada de la boquilla. El capilar empleado tiene una longitud de 30 mm y un diámetro de 1 mm. La figura 3.9 muestra un esquema del equipo empleado. Como puede observarse, el equipo consta de un cilindro caliente termostatzado en cuyo interior se desplaza un émbolo o pistón. En el extremo inferior del cilindro hay un pequeño orificio capilar, de radio R y longitud

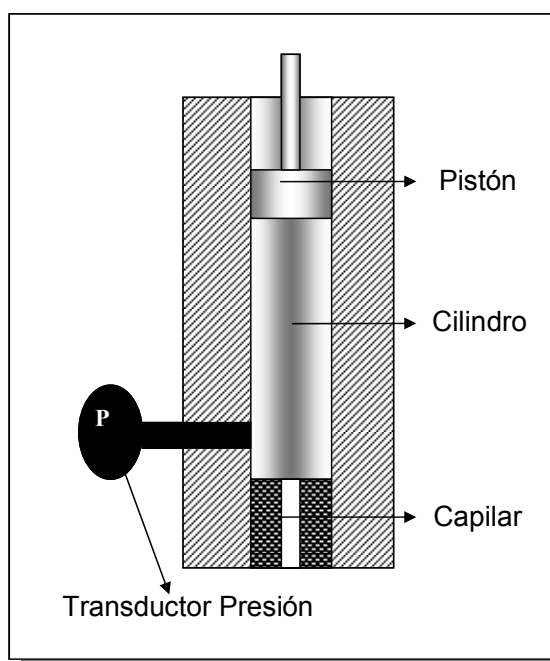
L, a través del cual se extruye la mezcla fundida. El pistón se hace bajar a velocidad constante midiéndose la fuerza o la presión necesaria para moverlo.

La cizalla sobre el polímero o la mezcla se produce a causa de la diferencia de presión entre los dos extremos del capilar. A la entrada del capilar la presión es la ejercida por el pistón y a la salida, la presión será la atmosférica.

Las medidas reológicas de la parafina se hicieron en reómetro cono-placa marca Haake Rheostress RH150. La baja viscosidad de este componente del sistema ligante impide realizar las medidas en un reómetro de extrusión capilar como el empleado para el resto de las mezclas.

#### a) Curvas de Flujo y Viscosidad

Tanto las medidas del “feedstock” como las del sistema ligante y sus componentes se realizaron a velocidades de cizalla entre  $10\text{-}10.000\text{ s}^{-1}$ . Este intervalo cubre sobradamente las velocidades de cizalla encontradas durante el proceso de inyección. En el caso del sistema ligante las medidas se hicieron a 150, 160, 170 y 190°C y en el caso de los “feedstocks” los valores se recogieron a 150, 155, 160 y 170°C. Las *curvas de flujo* se obtuvieron representando el esfuerzo frente a la velocidad de cizalla y las *curvas de viscosidad* se obtuvieron representando la viscosidad frente a la velocidad de cizalla.



**Figura 3.9.-** Esquema del reómetro de extrusión capilar utilizado.

### **b) Índice de Flujo de la ley de potencias ( $n$ )**

Se realizó el ajuste de la ley de potencias de Ostwald de Waele<sup>42,43</sup> en la zona de la curva de flujo donde existía una dependencia lineal que, en el caso del sistema ligante y sus componentes fue entre 100-2000 s<sup>-1</sup> y en el caso de los “feedstocks” el ajuste de la curva se hizo en el intervalo de velocidades de cizalla entre 100 y 10000 s<sup>-1</sup>. Los valores se obtuvieron a las temperaturas mencionadas en el apartado anterior.

### **c) Efecto de la Temperatura en la Viscosidad: Cálculo de la Energía de Activación**

La temperatura, además de la presión es una de las variables que más influye en la viscosidad. Existen algunas ecuaciones que relacionan la viscosidad de un fundido polimérico con la temperatura. La más utilizada es la ecuación tipo Arrhenius<sup>1,2,44,.</sup>:

$$\eta = \eta_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$$

donde,

$\eta_0$ : viscosidad a la temperatura de referencia (Pa.s)

$E_a$ : energía de activación (J/mol).

$R$ : constante universal de los gases (J/mol.K)

$T$ : temperatura absoluta en grados Kelvin (K)

Esta ecuación se cumple bastante bien para polímeros semicristalinos a temperaturas por encima de su temperatura de fusión. Por lo que se empleó para calcular las energías de activación del sistema ligante, polietileno y de los “feedstocks”.

Experimentalmente se obtuvieron curvas de log( $\eta$ ) vs 1/ $T$  y de la pendiente se obtuvieron los valores de  $E_a$ . Las medidas del ligante y el polietileno se hicieron a 100, 1000 y 10000 s<sup>-1</sup> para cubrir desde las velocidades bajas hasta las más altas que podrían encontrarse durante el proceso.

En el caso de los “feedstocks” las medidas se hicieron a 1000 s<sup>-1</sup>.

#### d) Esfuerzo umbral

Si bien es cierto que la ecuación de Ostwald de la Waele describe bastante bien el comportamiento reológico de los sistemas evaluados. Esta no tiene en cuenta la existencia de un esfuerzo umbral porque se asume que  $\tau_y \ll \tau$ . Sin embargo resulta interesante determinar el esfuerzo mínimo que se debe aplicar a una mezcla para que empiece a fluir. Para ello en la presente Tesis Doctoral se han aplicado dos modelos reológicos a los “feedstocks” desarrollados:

*Modelo de Bingham:*

$$\tau = \tau_y^b + \eta \dot{\gamma}$$

*Modelo de Casson* <sup>45</sup>

$$\tau^{1/2} = (\tau_y^c)^{1/2} + \eta^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$$

Se ajustaron los valores experimentales a los modelos mencionados para los cuatro “feedstocks” a 150, 155, 160 y 170°C un intervalo de velocidades de cizalla entre 10-2000 s<sup>-1</sup>.

#### e) Índice General Reológico ( $\alpha_{stv}$ )

Existe un parámetro global que abarca el comportamiento reológico general de una mezcla y es conocido como el “índice general reológico” ( $\alpha_{stv}$ ) donde los subíndices indican la sensibilidad a la velocidad de cizalla, a la temperatura y a la viscosidad. Este índice fue desarrollado por Weir<sup>46</sup> para polímeros y se ha aplicado a las mezclas desarrolladas ya que resume en un único valor la reología de éstas y resulta útil para establecer comparaciones entre ellas.

El índice general reológico se define como:

$$\alpha_{stv} = \frac{1}{\eta_o} \frac{\frac{\partial \log \eta}{\partial \log \dot{\gamma}}}{\frac{\partial \log \eta}{\partial \log T}}$$

donde,

$\eta_o$  : viscosidad de referencia a temperatura y velocidad constante.

$\eta$  : viscosidad.

$\dot{\gamma}$  : velocidad de cizalla.

$T$  : temperatura

El  $\alpha_{stv}$  se puede reescribir de la siguiente manera considerando que el numerador representa la pendiente de la curva de viscosidad, es decir, el término (n-1) de la ley de potencias y el denominador representa la dependencia de la viscosidad con el inverso de la temperatura, es decir, la pendiente  $E_a/R$ :

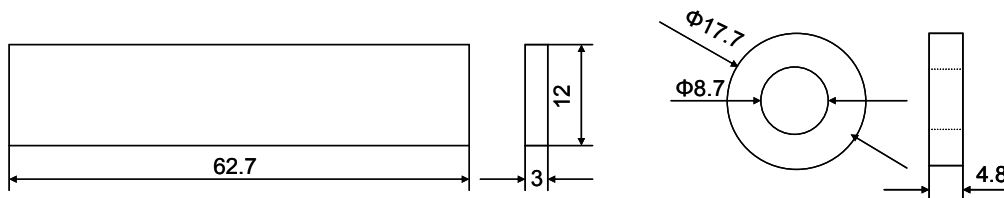
$$\alpha_{stv} = \frac{1}{\eta_o} \frac{|n-1|}{E_a/R}$$

Cuanto más alto sea el valor de  $\alpha_{stv}$  mejores serán las propiedades de flujo de la mezcla. Sus valores suelen situarse entre  $1 \times 10^{-6}$  y  $10 \times 10^{-6}$ .

### 3.2.1.4. Inyección y caracterización de las piezas en verde

#### 3.2.1.4.1. Inyección

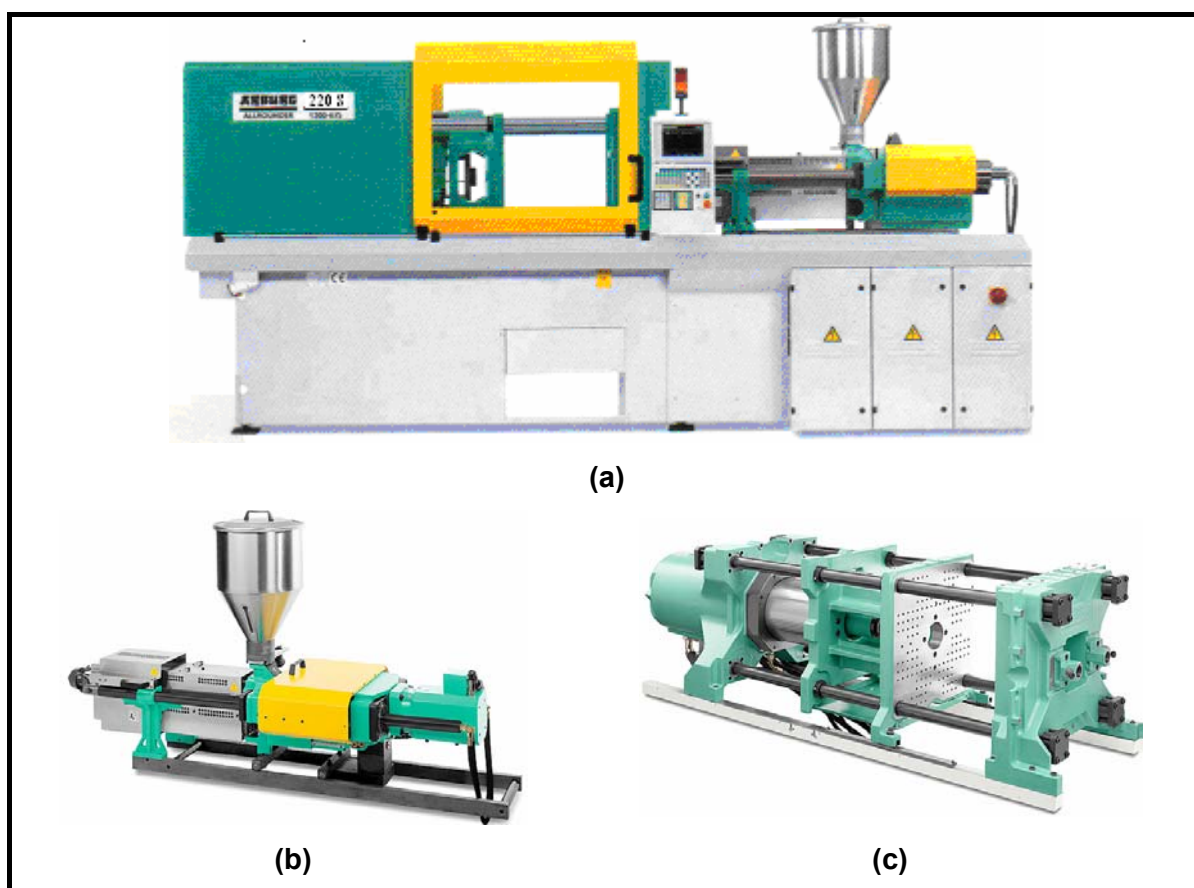
En la etapa de inyección se produjeron piezas con dos tipos de geometrías: una pieza con forma rectangular que posteriormente se emplearía en el estudio de las propiedades mecánicas y a la que se hará referencia como “pieza de flexión” y otro tipo de piezas con forma de toroide. En la figura 3.10 se muestran los dos tipos de piezas inyectadas.



**Figura 3.10.-** Dimensiones (en mm.) de los dos tipos de piezas inyectadas (a) Flexión, (b) Toroides.

La inyección de las piezas se llevó a cabo en una máquina de inyección marca Arburg, modelo Allrounder 220-S, 250-60 con una fuerza de cierre máxima de 250 kN,

una fuerza de apertura de 60 kN y una carrera máxima de 220 mm. En la figura 3.11 se puede observar una vista lateral de la máquina y una imagen de su unidad de inyección y de la unidad de cierre. Esta es una máquina de inyección de plásticos convencional con ciertas modificaciones para adaptarla al moldeo por inyección de polvos. El husillo tiene una profundidad del fileteado variable haciendo que la presión aumente a medida que el material se aproxime a la boquilla. El molde es de acero endurecido para resistir el desgaste producido por la mezcla y está electro-pulido para proporcionar un buen acabado superficial a las piezas y permitir una correcta extracción de las mismas. Por otro lado, los canales y bebederos han sido diseñados evitando geometrías intrincadas que dificulten el flujo del “feedstock” durante el proceso. El equipo posee una interfaz que permite al operador obtener curvas de presión y caudal frente al tiempo para un correcto seguimiento de las etapas.



**Figura 3.11.**-Máquina inyectora empleada en el proceso: (a) vista lateral, (b) unidad de inyección, (c) unidad de cierre.

Conocer cómo influyen las diferentes variables en el proceso de inyección son factores fundamentales para predecir la variación de la calidad de la pieza moldeada.

Existen tres variables fundamentales durante el proceso de inyección son: presión, volumen y temperatura<sup>47</sup>. La correcta selección de estas variables, junto con las características del “feedstock” a inyectar darán lugar a piezas de buena calidad. Por esto, en el presente estudio se optimizaron las tres variables básicas mencionadas.

#### a) Presión

Se varió la **presión de inyección** mediante la modificación de la **velocidad de inyección** o el caudal, que trae implícito este parámetro. Esto se basa en el hecho de que algunos autores<sup>48</sup> afirman que desde un punto de vista práctico puede ser ventajoso controlar la velocidad de inyección más que la **presión de inyección** para lograr una velocidad estable durante el llenado de la cavidad del molde. La **fuerza o presión de cierre** no se modificó, se mantuvo en 15 kN. Una vez fijadas las demás variables se modificó la **post-presión**, que previamente se había mantenido al mínimo, para lograr piezas libres de rechupes producto de la contracción del polímero durante el enfriamiento.

#### b) Volumen de Inyección

El volumen de inyección se varió hasta lograr el llenado de la cavidad. Se obtuvieron curvas como la mostrada en la figura 3.12 en la que se determinó el punto de estabilización del peso para fijar el volumen óptimo de inyección.

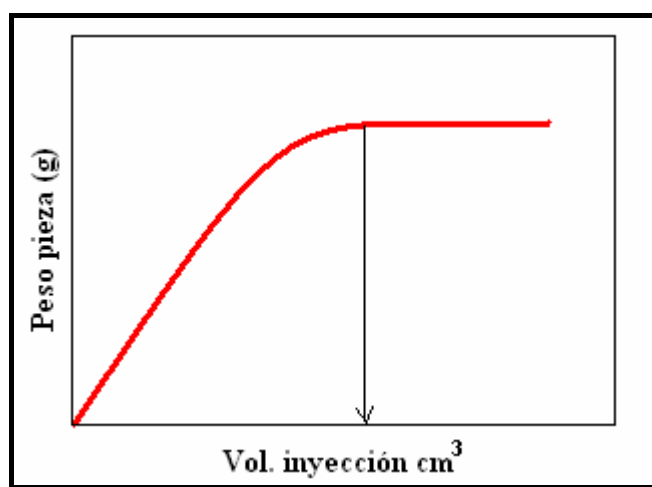
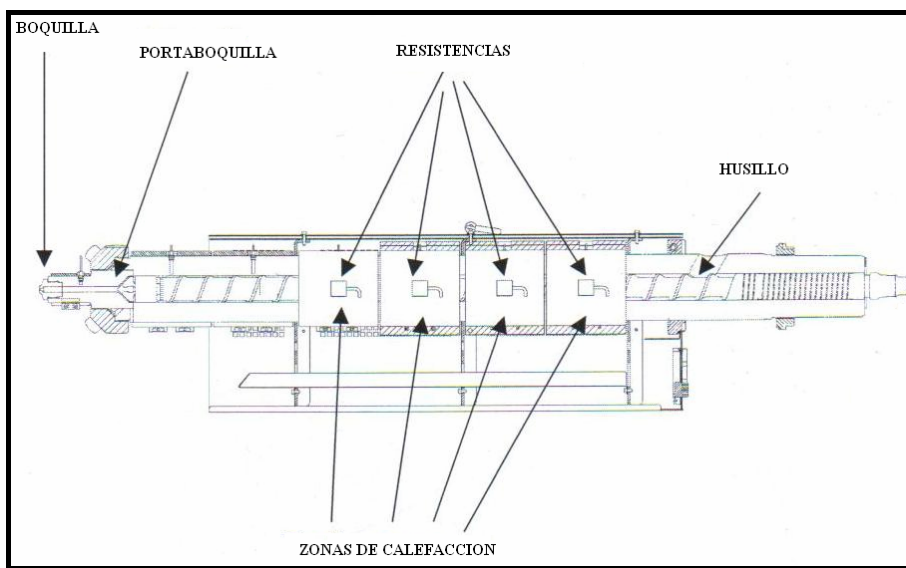


Figura 3.12.-Curva típica del peso de la pieza en función del volumen de inyección.

### c) Temperatura de Inyección

El cilindro de inyección posee cuatro zonas de calentamiento como se muestra en el esquema (figura 3.13). Para fijar el perfil de temperaturas se hizo uso de la caracterización térmica de las mezclas. Se procuró un incremento gradual de la temperatura desde la zona de dosificación hacia la boquilla para facilitar la alimentación del material y evitar posibles riesgos de degradación.



**Figura 3.13.-** Esquema de la unidad de inyección mostrando las zonas de calentamiento.

### d) Temperatura del Molde

Para evitar un enfriamiento brusco del “feedstock” en contacto con las paredes del molde y prevenir los problemas de esfuerzos residuales asociados, el molde suele calentarse. Dicha temperatura debe estar por debajo del punto de reblandecimiento de la mezcla<sup>1</sup>.

El molde de la máquina empleada posee un sistema de calefacción con circuito de aceite. Experimentalmente se ensayaron temperaturas por debajo de los 50°C para evitar la fusión de la parafina que afectara la estabilidad dimensional de la pieza.

#### 3.2.1.4.2. Caracterización de las Piezas en verde

Tras cada modificación de los parámetros de inyección previamente descritos se realizaba una inspección visual de las piezas para detectar posibles defectos



superficiales y adicionalmente la pieza se partía en varias porciones para localizar huecos internos. En algunos casos aparentemente no existían dichos huecos pero al romper la pieza prácticamente en el borde del punto opuesto al punto de inyección aparecían por lo que se hizo un análisis visual exhaustivo.

Por otro lado se hizo un control de calidad comparando el peso de las piezas con un *peso teórico* calculado como el producto del volumen de la cavidad del molde y la densidad obtenida mediante la regla de las mezclas, esto es:

$$P_{teórico} = V \times \rho_T = V \times (\rho_{Al_2O_3} w_{Al_2O_3} + \rho_{PW} w_{PW} + \rho_{HDPE} w_{HDPE} + \rho_{SA} w_{SA})$$

donde  $\rho_T$  es la densidad teórica de la mezcla inyectada y  $w$  es la fracción en peso

Lo que se buscaba era tener una referencia y procurar que el peso de las piezas se desviara lo menos posible de dicho peso teórico.

#### **a) Densidad de las Piezas**

Se midió la densidad de las piezas obtenidas mediante el método de Arquímedes según la norma ISO 2728:1999. Para cada lote se midió la densidad de 20 piezas para poder observar la dispersión en los valores. Adicionalmente se comparó con la densidad del “feedstock” medida experimentalmente en un picnómetro de He así como con la densidad de referencia calculada a partir de la regla de las mezclas.

#### **b) Flexión en verde**

Una pieza en verde con una buena resistencia será más fácil de manipular durante el proceso y aportará una buena estabilidad dimensional a la parte moldeada en la fase inicial de eliminación con disolventes del ligante. Por esta razón uno de los objetivos era determinar la resistencia a flexión de las piezas y evaluar el efecto de la carga cerámica sobre esta propiedad.

Las piezas de flexión inyectadas con los cuatro “feedstock”s fueron sometidas a un ensayo de flexión en tres puntos. Para ello se empleó una máquina universal de ensayos de control electromecánico marca Microtest con una célula de carga de 150N. Se usó una distancia entre apoyos de 25 mm y los ensayos se realizaron a una velocidad de 1 mm/min.

La resistencia a rotura se calculó como:

$$S_R = \frac{3PL}{2t^2w} (Nmm^{-2})$$

donde:

$P$  : carga de rotura

$L$  : distancia entre apoyos

$t$  : espesor de la pieza

$w$  : ancho de la pieza

#### **c) Radiografías**

Para estudiar la presencia de defectos internos en las piezas se empleó la técnica de radiografía. De esta forma se pueden apreciar contrastes en las imágenes que revelan la presencia de defectos. Estos contrastes se producen por diferencia de densidad. Se empleó un equipo marca Sirona con un voltaje de 60kv y una corriente de 7 mA.

#### **d) Microestructuras**

En ocasiones, más importante que la densidad en verde, es la uniformidad de la microestructura en verde y la ausencia de aglomerados<sup>49</sup>. Con la finalidad de evaluar la dispersión del polvo en la matriz de ligante se observaron las microestructuras de las piezas inyectadas con los cuatro “feedstocks” mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo marca Philips XL30 que está equipado con un detector de electrones secundarios (SE) que da información topográfica, un detector de electrones retrodispersados (BSE) que es sensible a la composición (peso molecular promedio) y un detector de energía dispersiva (EDS) que permite hacer análisis semicuantitativo. La inspección de las muestras se realizó a un voltaje de aceleración entre 15 y 20 kV. Debido a la baja conductividad de la alúmina y del sistema ligante las piezas fueron recubiertas con una fina capa de oro o de grafito.

### 3.2.1.5. Eliminación del Sistema Ligante

La eliminación del ligante fue una de las etapas críticas por la gran cantidad de defectos que pueden generarse en esta fase. Se ensayaron dos tipos de eliminación: eliminación térmica y otro de ciclo de extracción con disolventes seguido de un ciclo de eliminación térmico.

#### a) Diseño del ciclo térmico

La degradación térmica es el principal método para eliminar el sistema ligante. Para el diseño del ciclo térmico se partió de la caracterización térmica del ligante, de sus componentes puros y del “feedstock” mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). Mediante estas técnicas se determinaron sus temperaturas de fusión, de descomposición y las velocidades de eliminación con respecto al tiempo y a la temperatura.

Las piezas fueron colocadas en un soporte de alúmina porosa e introducidas en un horno marca Goceram modelo GC-DC-50 en atmósfera de aire. Está dotado de un sistema de convección forzada para una adecuada distribución de la atmósfera. Además posee un controlador marca Eurotherm para la programación de los ciclos.

Una vez eliminado el ligante se realizó un análisis de contenido de carbono para verificar si la eliminación había sido total. Este análisis se realizó en un equipo marca LECO modelo CS-200 con un intervalo de trabajo entre 0.004-6.17% en peso.

Se ensayo una modalidad de ciclo térmico denominada *eliminación por capilaridad o wick debinding* en el que las piezas fueron recubiertas con una pequeña capa de alúmina antes de ser sometidas al ciclo térmico. Esto se hizo para facilitar la extracción de los componentes de bajo peso molecular mediante capilaridad.

#### b) Eliminación con disolventes

Se ensayó un ciclo combinado de extracción con disolventes seguido de un ciclo térmico. Para ello se empleó n-heptano como disolvente de la parafina y del ácido esteárico. Se buscaba crear una porosidad inicial en el compacto cuando el polietileno aún permanecía en estado sólido para favorecer la posterior eliminación térmica.

Se introdujeron 7 piezas en 600 ml de heptano dentro de un baño de agua termostatzado. El ensayo se llevó a cabo a 25, 40 y 60°C. Las piezas se sacaron del

baño a intervalos de tiempo determinados y se secaron en una estufa durante 1 hora. El porcentaje de parafina eliminado se calculó como:

$$m_e (\%) = \frac{(m_0)_{pieza} - (m_f)_{pieza}}{(m_0)_{PW-SA}} \times 100$$

donde:

$m_e$ : masa eliminada.

$(m_0)_{pieza}$ : masa inicial de la pieza antes de la inmersión en disolventes.

$(m_f)_{pieza}$ : masa final de la pieza tras la inmersión durante un tiempo  $t$  en heptano.

$(m_0)_{PW-SA}$ : masa inicial de parafina y ácido esteárico presente en la pieza antes de la inmersión.

Después de la eliminación con disolventes, las piezas se sometieron a un ciclo térmico para eliminar los componentes de mayor peso molecular.

Los coeficientes de difusión en la etapa de disolución y difusión se calcularon de acuerdo a la ecuación<sup>50,51</sup>:

$$\ln\left(\frac{1}{F}\right) = \frac{D_e t \pi^2}{(2L)^2} + K$$

donde

$F$ : fracción del polímero soluble restante en el compacto

$D_e$ : coeficiente de interdifusión del polímero y el disolvente

$t$ : tiempo de inmersión

$2L$ : espesor de la pieza

$K$ : representa el cambio en el mecanismo que controla la eliminación.

### 3.2.1.6. Sinterización y Propiedades Finales

La sinterización de las piezas se hizo en aire en un horno marca Carbolite HTF 1800 con un controlador de temperatura marca Eurotherm. Las piezas fueron sinterizadas en un intervalo de temperaturas entre 1400°C y 1700°C durante 2 horas. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento fueron 5°C/min y 10°C/min respectivamente. Tras determinar la temperatura óptima de sinterización se varió el tiempo de sinterización a dicha temperatura.

Al finalizar esta etapa se evaluaron la densidad, la variación dimensional y las microestructuras.

#### a) Densidad

La densidad de las piezas fue medida de acuerdo al principio de Arquímedes siguiendo la norma ISO 2728:1999. Para determinar la “*densidad volumétrica*”, las piezas se recubrieron con una laca. De este modo la densidad se calculó de acuerdo a la fórmula:

$$\rho_p = \frac{M_s}{\frac{M_l - M_a}{\rho_a} - \frac{M_l - M_s}{\rho_l}}$$

donde

$\rho_p$  : densidad de la pieza.

$M_s$  : masa de la pieza sinterizada.

$M_l$  : masa de la pieza una vez aplicado el sellante.

$M_a$  : masa de la pieza que desaloja el agua.

$\rho_a$  : densidad del agua a la temperatura de ensayo.

$\rho_l$  : densidad del sellante o laca.

### **b) Variación Dimensional**

Uno de los factores a tener en cuenta para el correcto diseño de los moldes para la tecnología PIM es determinar la variación dimensional que sufre la pieza desde que se inyecta hasta que se sinteriza.

$$\text{Contracción}(\%) = \frac{d_s - d_v}{d_v} \times 100$$

donde

$d_s$  : dimensión de la pieza sinterizada.

$d_v$  : dimension de la pieza en verde.

### **c) Microestructuras**

Las microestructuras de las piezas fueron analizadas en la superficie y en algunos casos se comparó con el interior empleando el microscopio electrónico de barrido descrito previamente. La inspección se realizó a un voltaje de aceleración entre 15-20 kV.

### **d) Propiedades Mecánicas**

Las propiedades mecánicas fueron ensayadas en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de la Universidad Politécnica de Madrid. De las piezas finales se determinó su módulo de elasticidad, modulo de cizalladura, resistencia a flexión y coeficiente de Poisson.

*El módulo de elasticidad* fue medido mediante la técnica no destructiva de excitación por impulsos, aplicando la norma ASTM C1259(2001) y E1876(2000). Ésta consiste en excitar la probeta mediante un impulso mecánico exterior y analizar sus modos de vibración longitudinal y transversal durante la relajación de la muestra. Para la medida del módulo de elasticidad en modo a flexión se apoyó la probeta sobre dos apoyos de espuma polimérica, golpeándose ligeramente con un percutor sobre la superficie superior de la muestra de manera que comienza a vibrar y se mide la frecuencia de resonancia mediante un sensor piezoeléctrico en contacto con la pieza y un analizador de frecuencias. Para medir el módulo de elasticidad en modo de

vibración longitudinal, el golpe se realizaba sobre la sección más pequeña, de manera que la onda se propagaba longitudinalmente, midiendo sobre cualquier sección opuesta a la percusión sin necesidad de que la probeta estuviera biapoyada.

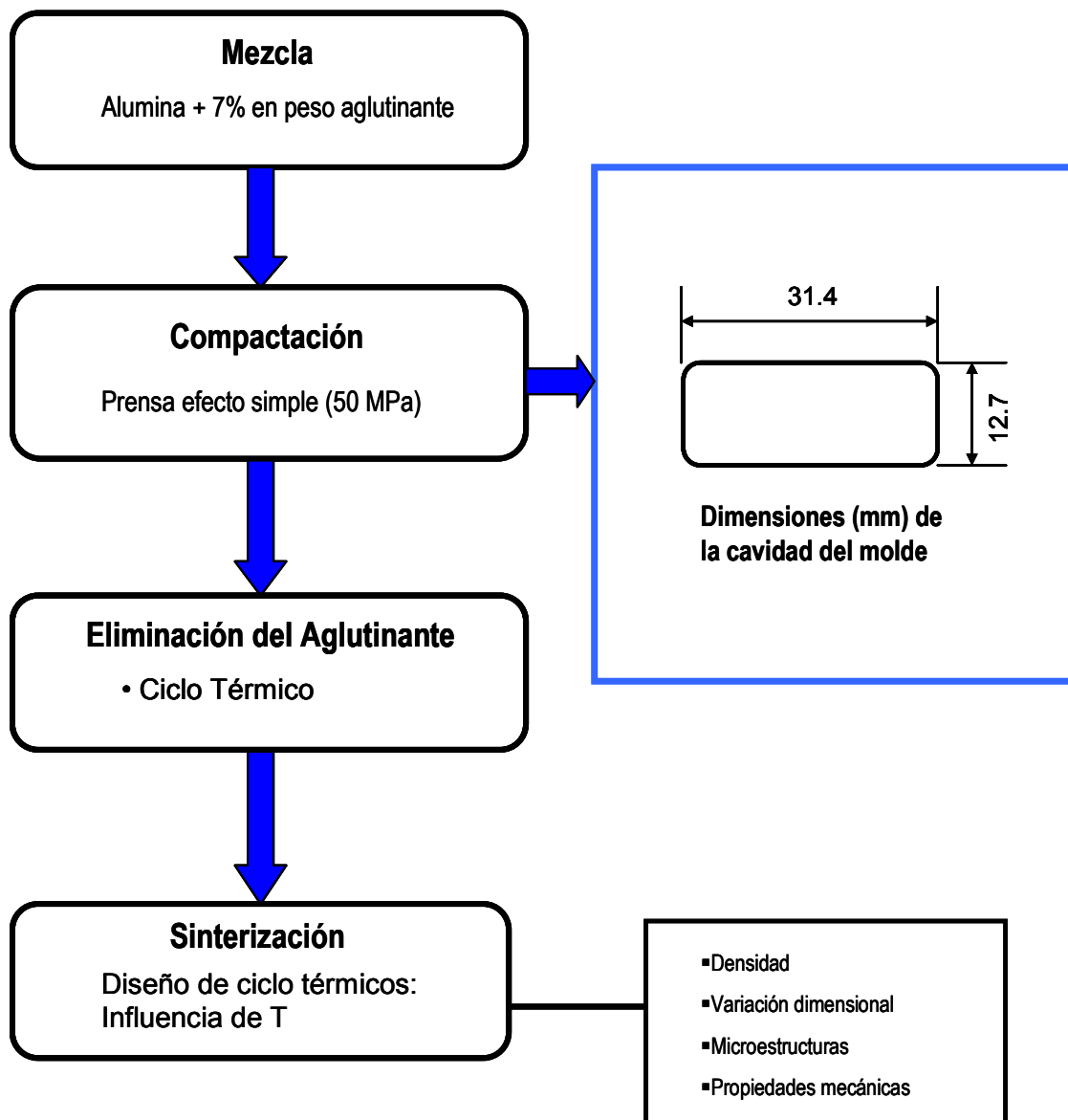
Para las medidas se empleó un equipo “Mk5 Industrial” de GrindoSonic y un detector piezoeléctrico de contacto que permite medir la frecuencia de resonancia de la probeta y a partir de ella el módulo de elasticidad.

*La resistencia a flexión* se midió mediante un ensayo de flexión en tres puntos. En éste la probeta se apoya sobre dos puntos y se aplica una carga en una zona equidistante a dichos puntos. La máquina utilizada para los ensayos de flexión en tres puntos es de la marca Instron modelo 8501 con una distancia entre apoyos fijo de 25 mm y una velocidad de ensayo de 50  $\mu\text{m}/\text{min}$ .

### 3.2.2 CONFORMADO DE PIEZAS DE ALUMINA MEDIANTE COMPACTACIÓN UNIAXIAL (CU)

#### 3.2.2.1. Obtención de las piezas.

Uno de los fines perseguidos era el comparar las propiedades de las piezas obtenidas mediante CIM con las de las piezas obtenidas mediante compactación uniaxial (CU). En la figura 3.14 se muestra el esquema de la metodología seguida para obtener piezas mediante esta tecnología.



**Figura 3.14.**-Esquema del procedimiento seguido para la obtención de piezas mediante compactación uniaxial (CU) y dimensiones de la cavidad del molde empleado.

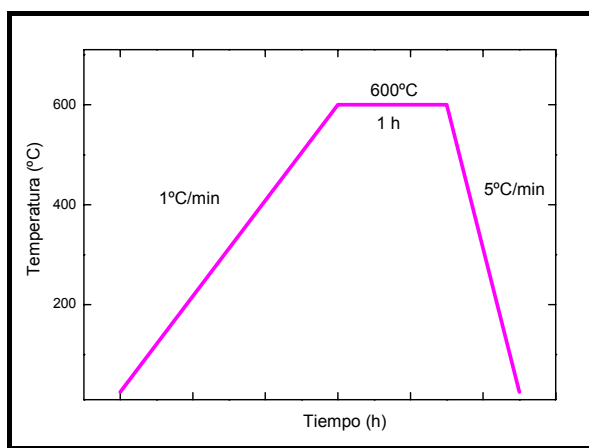


Primero se preparó una disolución al 20% en peso de un aglutinante comercial disuelto en acetona. Esta disolución fue añadida (7% en peso) al polvo de alúmina y la mezcla se dispersó en un mortero de ágata. Se pesaron 2 g. de polvo de alúmina para añadir a la cavidad del molde y se empleó un desmoldeante para facilitar la extracción de la pieza.

La compactación se realizó en una prensa de simple efecto de la marca “Microtest modelo ECH/1000/H” con una capacidad máxima de 1000 kN. Este equipo permite regular la fuerza y la velocidad con la que el pistón se desplaza dentro de la cavidad del molde. La presión de compactación se estableció en 50 MPa tras comprobar que presiones superiores producían levantamiento en las capas superficiales de la pieza. La matriz empleada tiene las dimensiones mostradas en la figura 3.14. Un equipo informático permite el control del ensayo y la recogida de los datos.

### 3.2.2.2. Eliminación del aglutinante

El aglutinante empleado se eliminó con un ciclo térmico como el mostrado en la figura 3.15.



**Figura 3.15.-**Ciclo de eliminación térmica del aglutinante empleado en las piezas compactadas.

### 3.2.2.3. Sinterización y Propiedades finales

Se empleó el mismo protocolo de sinterización utilizado para las piezas obtenidas vía CIM con la finalidad de poder establecer comparaciones. De la misma forma se midieron las densidades, las contracciones, la microestructura y las propiedades mecánicas.

### 3.2.3 CONFORMADO DEL POLVO MEDIANTE MICRO-INYECCIÓN ( $\mu$ PIM) Y COMPACTACIÓN UNIAXIAL (CU) PARA LA PRODUCCIÓN DE “BRACKETS” DENTALES

La producción de los “brackets” dentales se llevó a cabo mediante dos procesos: el de microinyección de polvos ( $\mu$ PIM) y el de compactación uniaxial. A continuación se describe la metodología empleada en ambos casos.

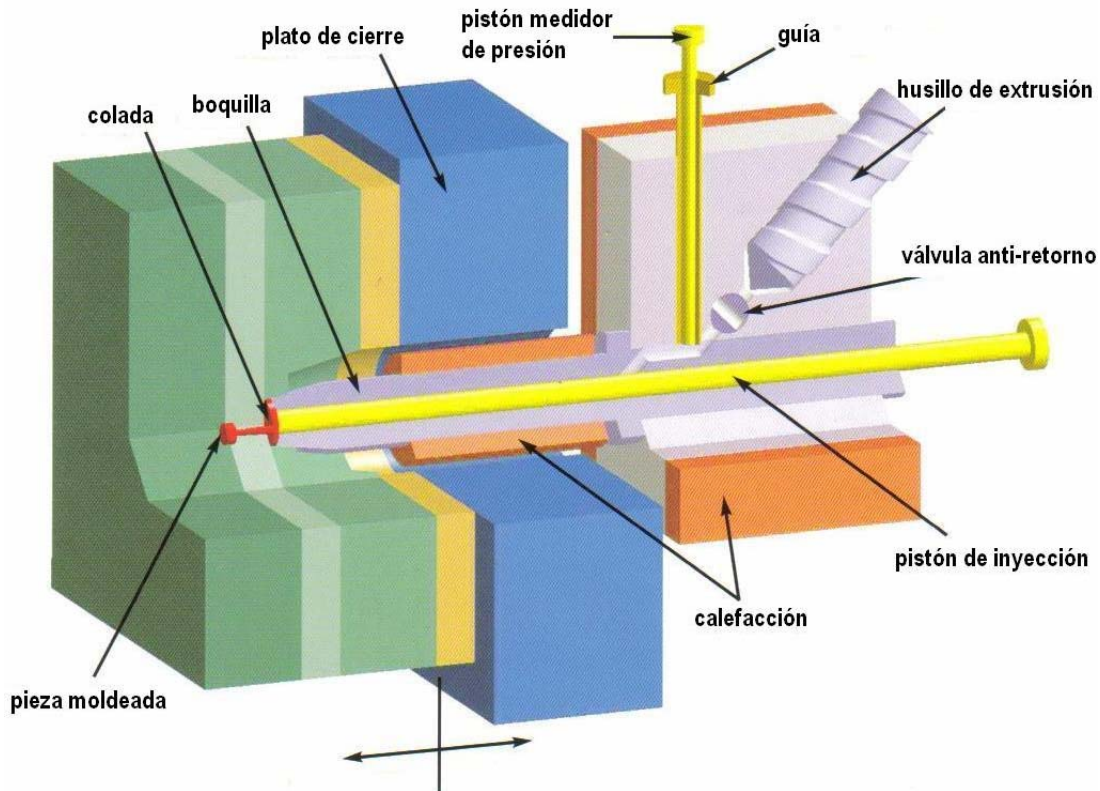
#### 3.2.3.1. Tecnología de micro-inyección de polvos ( $\mu$ PIM)

##### 3.2.3.1.1 Inyección

Se partió del “feedstock” determinado como óptimo tras los estudios descritos en los apartados 3.2.1.2. La etapa se llevó a cabo en una microinyectora marca Battenfeld Microsystem 50 (figuras 3.16 y 3.17). La unidad de inyección posee una zona de plastificación dotada de un husillo de extrusión de 14-mm. que garantiza la adecuada homogenización de la mezcla sin riesgo de degradación.



**Figura 3.16.**-Vista lateral de la máquina de microinyección empleada en la fabricación de los “brackets” dentales.



**Figura 3.17.**-Esquema de la máquina de microinyección empleada en la fabricación de los “brackets” dentales.

Posee un sistema de predosificación de alta precisión controlado por presión. Su precisión es de  $0.001\text{cm}^3$  y es controlada mediante un servocontrolador y un pistón de 5 mm. Posee además un pistón de inyección de 5 mm y una velocidad máxima de inyección de 760 mm/s. Un volumen de desaceleración a 250 mm/s con cantidades de tan solo  $0.002\text{ cm}^3$ . La máquina pesa 1050 Kg. y tiene un consumo promedio de 2 kW. Consta de un sistema de control Unilog B4 que permite un preciso control del proceso y una operabilidad sencilla de todos los módulos. Las características generales del equipo se pueden ver en la tabla 3.7.

La geometría de las piezas se puede apreciar en la figura 3.18. Esta pieza posee un diseño complicado con esquinas, nervios y canales que requerirán un control preciso de las variables del proceso y una mezcla cuyas características de flujo permitan reproducir con fidelidad la cavidad del molde.

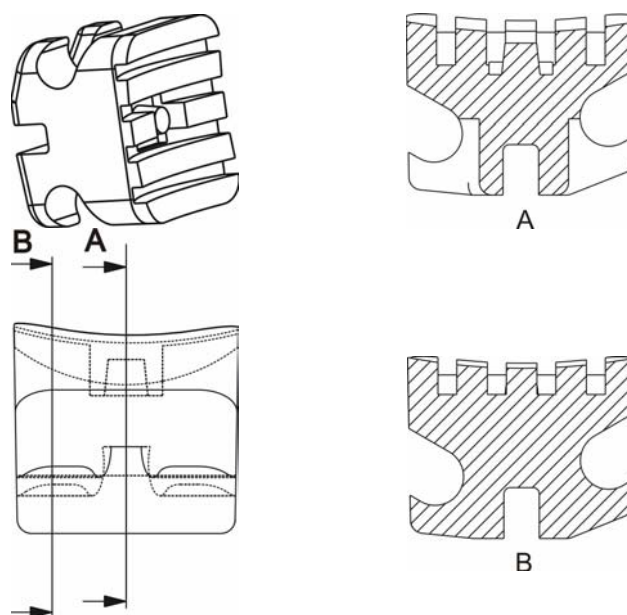


Figura 3.18.-Geometría de los “brackets” dentales inyectados.

Tabla 3.7.-Características de la máquina de inyección empleada

UNIDAD DE CIERRE		UNIDAD DE INYECCIÓN	
Fuerza de cierre (kN)	50	Designación internacional de tamaño	3
Fuerza de apertura (kN)	10	Husillo de extrusión $\Phi$ (mm)	14
Tamaño máx. de herramienta (mm)	196x156	Pistón de inyección $\Phi$ (mm)	5
Altura mínima de molde (mm)	100	Presión max. (bar)	2500
Recorrido de apertura (mm)	200	Volumen teórico de inyección (cm <sup>3</sup> )	1.1
Max. Distancia entre placas porta-moldes (mm)	300	Veloc. Máx. husillo (min <sup>-1</sup> )	300
Fuerza de expulsión (kN)	1.2	Par de torsión del husillo (N.m)	54
Carrera de los pines de expulsión (mm)	30	Velocidad de inyección (mm/s)	760
Tiempo de ciclo (s)	1.5	Número de zonas de calentamiento	3+3 WZ

#### **3.2.3.1.2. Eliminación del Ligante**

Siguiendo un procedimiento similar al descrito anteriormente se ensayaron dos tipos de eliminación: térmica y combinada de extracción con disolventes seguido de un ciclo térmico. En ambos casos, para el diseño de los ciclos térmicos se partió del análisis termogravimétrico (TGA) del “bracket” en verde o de éste una vez eliminada la parafina con el disolvente respectivamente. Para el TGA las piezas fueron calentadas en aire hasta unos 600°C a una velocidad de 10°C/min en el mismo equipo descrito en la sección 3.2.1.1.2

La extracción con disolventes se hizo sumergiendo 2 piezas de aproximadamente 43 mg. cada una en 6 ml de heptano en un recipiente de vidrio y éste a su vez en un cristizador con agua a 60°C. Las piezas se extrajeron tras diferentes tiempos de inmersión para determinar el tiempo óptimo de eliminación de la parafina. Tras la extracción las piezas fueron secadas en una estufa y pesadas en una balanza marca Sartorius CP64 con una precisión de  $\pm 0.0001\text{g}$ . El porcentaje de parafina eliminado se calculó de la manera descrita previamente.

#### **3.2.3.1.3. Sinterización y Propiedades finales.**

Se empleó el ciclo determinado como el óptimo tras los análisis descritos en el apartado 3.2.1.6.

##### **a) Ensayos de Adhesión.**

Se adhirieron los “brackets” sinterizados a un sustrato cerámico poroso. El tratamiento superficial de dicho sustrato se hizo mediante chorreado de arena. La porosidad creada simula la superficie del diente. Para la adhesión del bracket al sustrato se empleó un pegamento comercial marca Transbond Plus de 3M, este pegamento tiene una polimerización activada por luz. Se siguió el método recomendado por el fabricante.

Los ensayos se hicieron en una maquina de ensayos marca Zwick-Roell Z2.5 a una velocidad de 5mm/min con una precarga de 1N. Se empleó una célula de carga de 100 N modelo KAF-TC con un error del 0.11%.

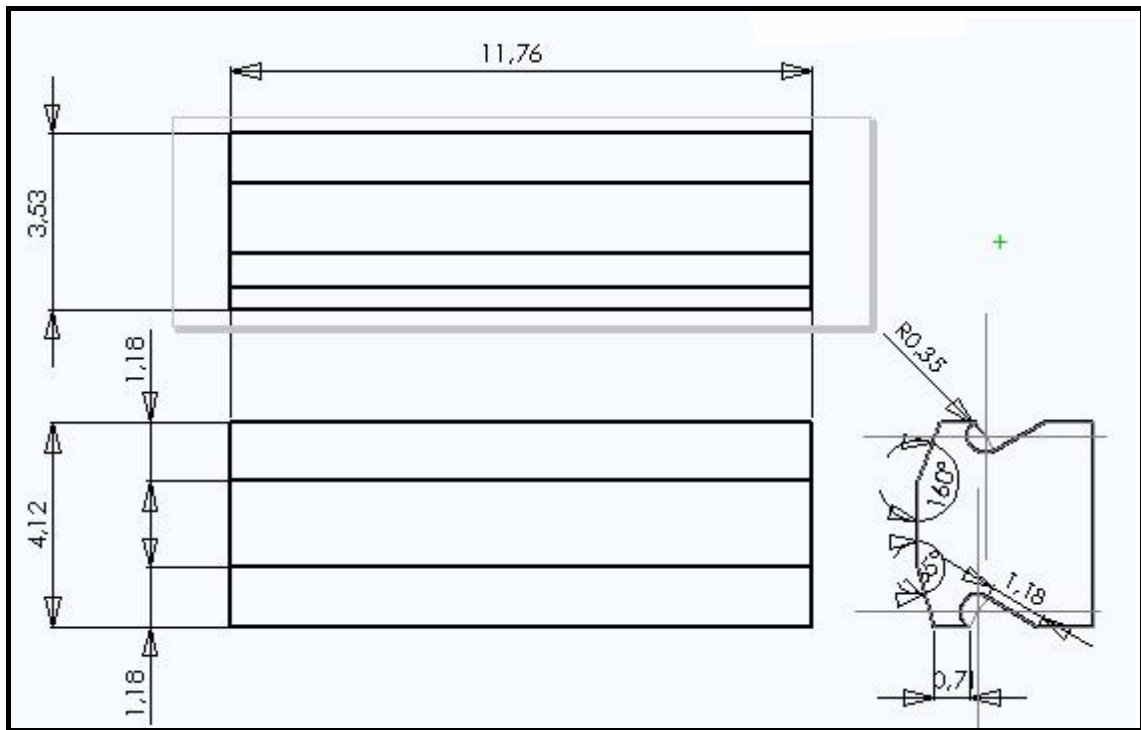
##### **b) Citotoxicidad**

El método seguido se basó en la Norma UNE-EN ISO 10993-5. El ensayo se realizó sobre células de mamífero empleando la línea celular. El extracto de la muestra

se preparó en una concentración del 20% a partir de las piezas. Se empleó el equivalente a 4 g. de “brackets” y se utilizaron 20 ml. de agua como líquido de extracción. La extracción se realizó mediante calor seco a 70°C durante 24 horas. El medio celular preparado se expuso al extracto de la muestra a diferentes concentraciones.

### 3.2.3.2. Compactación Uniaxial (CU)

Se dispersó la alúmina en acetona con un 1% de cera microcristalina empleada como aglutinante. A continuación se pesaron aproximadamente 0.1116 grs. de mezcla y se añadieron a la cavidad del molde con la geometría mostrada en la figura 3.19.



**Figura 3.19.**-Planos de la matriz empleada para la compactación uniaxial de los “brackets”. Las distancias están en milímetros.

Para la compactación se empleó una máquina universal de ensayos marca Instron modelo 1011 con una célula de carga de 5000 N serie H3289. Las piezas se compactaron con una carga de 200-240 Kg. a una velocidad de 50 mm/min.

Las piezas fueron sometidas al mismo ciclo de sinterización optimizado en el apartado 3.2.1.6.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- <sup>1</sup> R. M. German, "Powder Injection Molding". Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, USA, (1990)
- <sup>2</sup> B.C. Mutsuddy, R. G. Ford, "Ceramic Injection Molding". Chapman & Hall, London, UK. 1995.
- <sup>3</sup> J.R.G Evans. Injection Moulding. "Materials Science and Technology: A comprehensive Treatment". Ed. R.W Cahn, R Kaasen, E.J. Kramer. Vol. 17A (Processing of Ceramics) Vch edit (1996).
- <sup>4</sup> R. Zauner, "Micro Powder Injection Moulding", Microelectronic Engineering, 83 (2006) 1442-1444
- <sup>5</sup> Z. Y. Liu, N. H. Loh, S. B. Tor, K. A. Khor, Y. Murakoshi, R. Maeda, T. Shimisu, "Micro-Powder Injection Molding", Journal of Material Processing Technology 127 (2002) 165-168.
- <sup>6</sup> G. Fu, N. H. Loh, S.B. Tor, Y. Murakoshi, R. Maeda, "Replication of Metal Microstructures by Micro Powder Injection Molding", Materials and Design, 25 (2004) 729-733.
- <sup>7</sup> Z. Y. Liu, N. H. Loh, S. B. Tor, K. A. Khor, Y. Murakoshi, R. Maeda, "Binder System for Micropowder Injection Molding". Materials Letters, 48 (2001) 31-38.
- <sup>8</sup> S. Supriadi, E. R. Baek, C. J. Choi, B. T. Lee, "Binder System for STS 316 Nanopowder Feedstocks in Micro-metal Injection Molding", Journal of Material Processing Technology, 187-188 (2007) 270-273.
- <sup>9</sup> N. H. Loh, S.B. Tor, K.A. Khor, Production of metal matrix composite part by powder injection molding. Journal of Materials Processing Technology, 108 (2001) 398-407.
- <sup>10</sup> G. Herranz, B. Levenfeld, A. Várez, J.M Torralba, "Development of a new feedstock formulation based on high density polyethylene for MIM of M2 high speed steels", Powder Metallurgy, 48(2), (2005) 134-138.
- <sup>11</sup> G. Herranz, A. Várez, J.M Torralba and B. Levenfeld, "Metal injection molding of bronze using thermoplastic binder based on HDPE", Powder Metallurgy 50(2) (2007) 184-188.
- <sup>12</sup> F. Asinger. "Paraffins: Chemistry and Technology", Pergamon Press., Oxford (U.K.), 1967.
- <sup>13</sup> T. Y. Chan, S.L. Lin, "Effects of Stearic Acid on the Injection Molding of Alumina", Journal of The American Ceramic Society, 78(10) (1995) 2746-2752.
- <sup>14</sup> A. J. Müller, Z. H. Hernández, M. L. Arnal, J. J. Sánchez, "Successive Self-nucleation-annealing (SSA): A Novel Technique to Study Molecular Segregation during Crystallization", Polymer Bulletin, 39 (1997) 465-472

- <sup>15</sup> P. Starck, "Studies of The Comonomer Distribution in Low Density Polyethylenes using Temperature Rising Elution Fractionation and Stepwise Crystallization by DSC", *Polym. Int.* 40 (1996) 111-122.
- <sup>16</sup> M. L. Arnal, J.J. Sánchez, A.J. Müller, "Miscibility of Linear and Branched Polyethylene Blends by Termal Fractionation: Use of the Successive Self-nucleation and Annealing (SSA) Technique", *Polymer* 42 (2001) 6877-6890.
- <sup>17</sup> A. J. Müller, M. L. Arnal, "Thermal Fractionation of Polymers", *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 559-603.
- <sup>18</sup> M. L. Arnal, V. Balsamo, G. Ronca, A. Sánchez, A. J. Müller, E. Cañizales, C. Urbina de Navarro, "Applications of Successive Self-nucleation and Annealing (SSA) to Polymer Characterization", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 59 (2000) 451-470.
- <sup>19</sup> B. Fillon, J. C. Wittmann, B. Lotz, A. Thierry. "Self-Nucleation and Recrystallization of Isotactic Polypropylene ( $\alpha$  Phase) Investigated by Differential Scanning Calorimetry" *J. Polym. Sci. Polym Phys. Ed.* 31 (1993) 1383-1393
- <sup>20</sup> J. H. Dow, M. D. Sacks, A. V. Shenoy, "Dispersion of Alumina Particles in the Polyethylene Melts". *Ceramic Powder Science III*, Edited by G. L. Messing et al. , The American Ceramic Society, Westerville, OH (1990) 431-442.
- <sup>21</sup> H. Y. Juang, M. H. Hen, "Effect of Solid Content on Processing Stability for Injection Molding of Alumina Evaluated by Weibull Statistics" *J. Ceram. Soc. Jpn., Int. Edition*, 103 (1995) 436-439.
- <sup>22</sup> R.Y. Wu, W.C.J. Wei, "Torque Evolution and Effects on alumina Feedstocks Prepared by Various Kneading Sequences", *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20, 67-75.
- <sup>23</sup> G.R. White, R.M. German. "Dimensional Control of Powder Injection Molded 316L Stainless Steel Using In Situ Modeling Correction", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, 5 (1993), 121-132.
- <sup>24</sup> H. Bohm, S. Blackburn, "Effect of Mixing Procedure on Fine Alumina Paste Extrusion" *British Ceramic Transactions* 93(5) (1994) 169-170
- <sup>25</sup> R. M. German, A. Bose, "Injection Molding of Metals and Ceramics", *Metal Powder Industries Federation*, Princeton, New Jersey, (1997)
- <sup>26</sup> T. K. Hay, "Reaching an Objective in Oil Absortion Measurements", *J. Paint Technol.*, 46(591) (1974) 44-50
- <sup>27</sup> C. J. Markhoff, B. C. Mutsuddy, J. W., "A Method for Determining Critical Ceramic Volume Concentration in The Plastic Forming of Ceramic Mixes. In *Advances in Ceramics*, Vol. 9, *Forming of Ceramics*, ed. J.A. Mengels and G.L. Messing, American Ceramic Society. Columbus, OH (1984) 246-250



- <sup>28</sup> G. P. Bierwagen, "CPVC Calculations" J. Paint Tech. 44(574) (1972) 46-55
- <sup>29</sup> S.A. Khan, R.K. Prud'homme. "Melt Rheology of Filled Thermoplastics", Reviews in Chemical Engineering, 4 (1987), 205-270.
- <sup>30</sup> A. Einstein. "Investigation on the Theory of the Brownian Movement", Dover Publications Inc., New York (USA), 1956.
- <sup>31</sup> T. Honek, B. Hausnerova, P. Saha. "Relative Viscosity Models and Their Application to Capillary Flow Data of Highly Filled Hard-Metal Carbide Powder Compounds", Polymer Composites, 26(1) (2005), 29-36.
- <sup>32</sup> D.G. Thomas. "Transport characteristics of suspension: VIII. A note on the viscosity of Newtonian suspensions of uniform spherical particles", Journal of Colloid Science, 20(3) (1965), 267-277.
- <sup>33</sup> T.F. Ford. "Viscosity-Concentration and Fluidity-Concentration Relationships for Suspensions of Spherical Particles in Newtonian Liquids", Journal of Physical Chemistry, 64(9) (1960), 1168-1174.
- <sup>34</sup> E. Guth, O. Gold. "Hydrodynamical theory of the viscosity of suspensions", Physical Review, 53 (1938), 322.
- <sup>35</sup> V. Vand. "Theory of Viscosity of Concentrated Suspensions", Nature, 155 (1945), 364-365.
- <sup>36</sup> H. Eilers, "The viscosity of Emulsions made of Highly Viscous", Kolloid, Zh., 97(3) (1941) 313-321.
- <sup>37</sup> M. Mooney, "The Viscosity of a Concentrated Suspensions of Spherical Particles", Journal of Colloid Science, 6 (1951) 162-170.
- <sup>38</sup> D. Quemada. "Rheology of Concentrated Disperse Systems and Minimum Energy Dissipation Principle. I: Viscosity-Concentration Relation", Rheologica Acta, 16 (1977), 82-94.
- <sup>39</sup> J. Janardhana Reddy, "Novel Method for Assesment of Critical Powder Parking during Powder Forming", Powder Metallurgy, 39(4) (1996) 281-285.
- <sup>40</sup> S.H. Maron and P.E. Pierce. "Application of Ree-Eyring Generalized Flow Theory to Suspensions of Spherical Particles", Journal of Colloid Science, 11 (1956), 80-95.
- <sup>41</sup> J.S. Chong, E.B. Christiansen, A.D. Baer. "Rheology of Concentrated Suspensions", Journal of Applied Polymer Science, 15(8) (1971), 1809 – 2064.
- <sup>42</sup> W. Ostwald. "Ueber die Geschwindigkeitsfunktion der Viskosität disperser Systeme. I", Kolloid Zeitschrift, 36(2) (1925), 99-117.
- <sup>43</sup> A. de Waele. "The manifestation of interfacial forces in dispersed systems", Journal of American Chemical Society, 48 (1926), 2760–2765.

- <sup>44</sup> J. Areizaga, M. Cortázar, J. M. Elorza, J. J. Iruin, "Polímeros", Editorial Síntesis, Madrid, España 2002.
- <sup>45</sup> N. Casson,. "Rheology of Disperse Systems", Pergamon Press., London (UK),1959.
- <sup>46</sup> F. E. Weir, M. E. Doyle. "Moldability of Plastics based on Melt Rheology", Soc. of Plastic Engineers Transactions 3 (1963) 32-36.
- <sup>47</sup> J.L. Arazo Urraca. "Manual del Inyectador: Inyección de Termoplásticos", Plastic Comunicación, S.L. Barcelona (España), 1999.
- <sup>48</sup> B.C. Mutsuddy, "Study of Ceramic Injection Molding Parameters", Advanced Ceramic Materials, 2 (3A) (1987) 213-218.
- <sup>49</sup> M. Barsoum, "Fundamentals of Ceramics". McGraw-Hill International Editions, Singapur, 1997
- <sup>50</sup> T.S. Shivashankar, R.M. German. "Effective Length Scale for Predicting Solvent-Debinding Times of Components Produced by Powder Injection Molding", Journal of the American Ceramic Society, 82 (1999), 1146-1152.
- <sup>51</sup> H. I. Bakan, "Injection Moulding of Alumina with Partially Water Soluble Binder System and Solvent Debinding Kinetics". Materials Science and Technology 23(7) (2007) 787-791.

# **CAPITULO 4**

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

---



# **CAPÍTULO 4**

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **4.1 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE**

#### **4.1.1 EVALUACIÓN DEL PAR DE TORSIÓN.**

El sistema ligante se preparó en una mezcladora de rotores con control del par de torsión. Las mezcladoras de rotores son equipos de mezcla discontinua que permiten dispersar uniformemente los componentes. Se puede medir la variación del par de torsión con el tiempo de mezcla y monitorizar el progreso de la mezcla mediante medidas del par de torsión requerido para producir una mezcla uniforme. El par de torsión, que es proporcional al esfuerzo de cizalla de la mezcla, es indicativo del trabajo requerido para mezclar los componentes.

## a) Mezclas HDPE/PW

En la figura 4.1 se muestran las curvas de par de torsión con el tiempo de diferentes mezclas del sistema HDPE/PW. En general, en todas ellas se observa un incremento inicial del valor del par de torsión que corresponde a la adición del polietileno. A continuación se observan fluctuaciones en las curvas correspondientes a las etapas de fusión y homogeneización del polímero.

Posteriormente, transcurridos entre 4 y 5 minutos aproximadamente (7 minutos para la mezcla 90/10 HDPE/PW) hay un pequeño descenso del par de torsión que coincide con la adición del componente de menor peso molecular, es decir, la cera. A continuación hay un ligero incremento y estabilización del par de torsión que alcanza un valor constante con el tiempo, o lo que se conoce como valor en estado estacionario, el cual indica que la mezcla es homogénea<sup>1,2</sup> y define el tiempo de mezcla que en todos los casos es inferior a los 8 minutos.

Para garantizar una mezcla totalmente homogénea el tiempo de mezcla se fijó en 15 minutos, ya que transcurrido ese tiempo todas las mezclas habían alcanzado el valor de par de torsión en estado estacionario y no se corría riesgo de degradación de la parafina.

Si se analizan las curvas por separado, se puede ver que la curva correspondiente al polietileno muestra inicialmente un máximo y muchas fluctuaciones hasta alcanzar el estado estacionario. La presencia de varios máximos se debe a que este componente se añadió en varias etapas para evitar que el valor del par de torsión aumentara bruscamente. A continuación, tras el pico correspondiente a la última dosificación, el valor del par de torsión tiende a estabilizarse alcanzando el estado estacionario a partir de los 8 minutos.

En la curva correspondiente al 10% de parafina se puede observar un comportamiento similar al observado para el HDPE puro en cuanto a las fluctuaciones registradas a tiempos cortos de mezclado. Sin embargo se nota una ligera disminución del tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario. Esto es debido a que la dosificación mejora a medida que disminuye el contenido de HDPE. Esta tendencia a disminuir el tiempo que transcurre hasta alcanzar un par de torsión constante se mantiene con el aumento del contenido de parafina hasta que, a partir de un 30%, ya casi no hay variaciones apreciables en este valor. En otras palabras, si para bajos contenidos de cera (0-20%) el valor del par de torsión en estado estacionario se alcanza aproximadamente a los 6 minutos, para contenidos superiores el estado

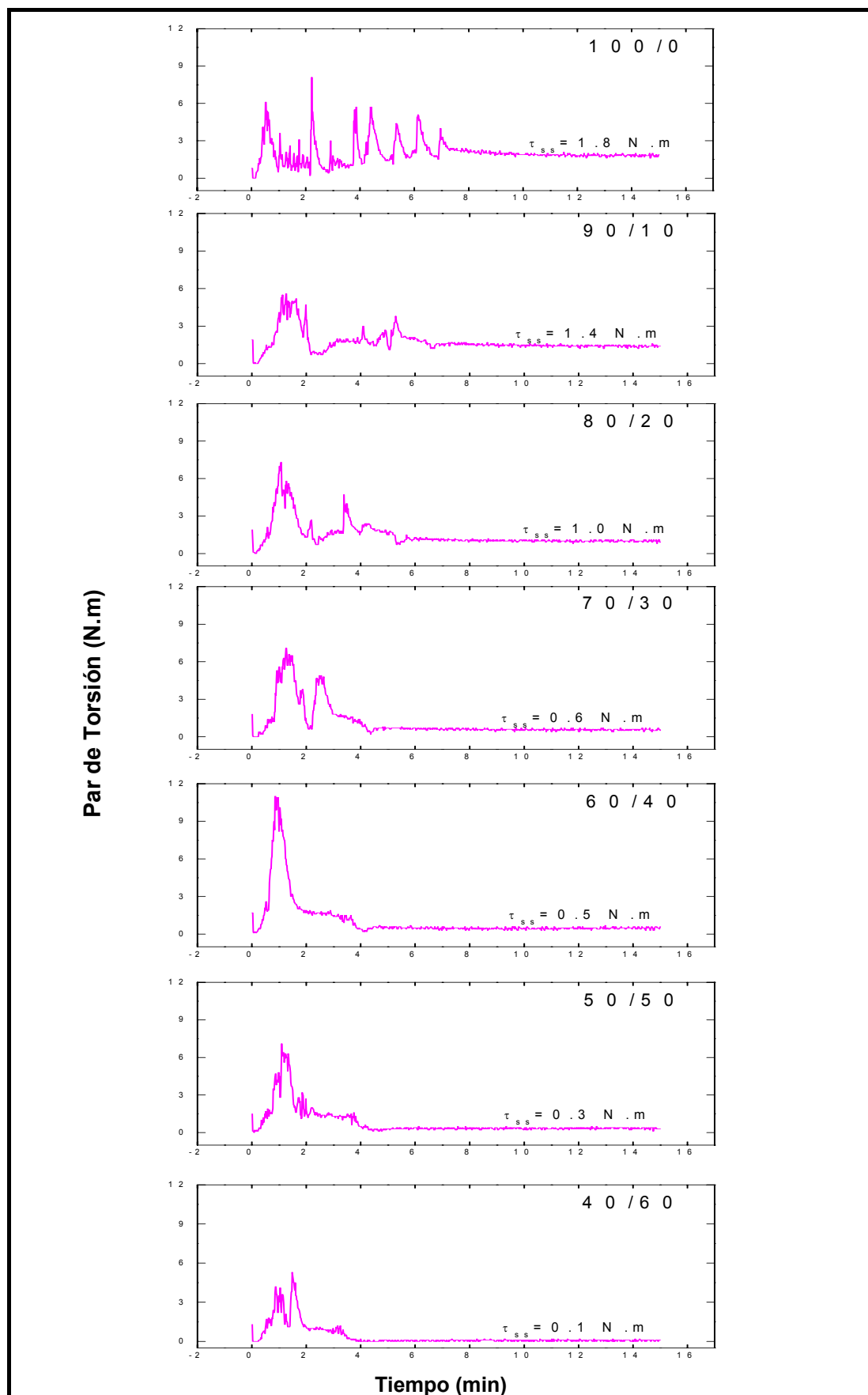
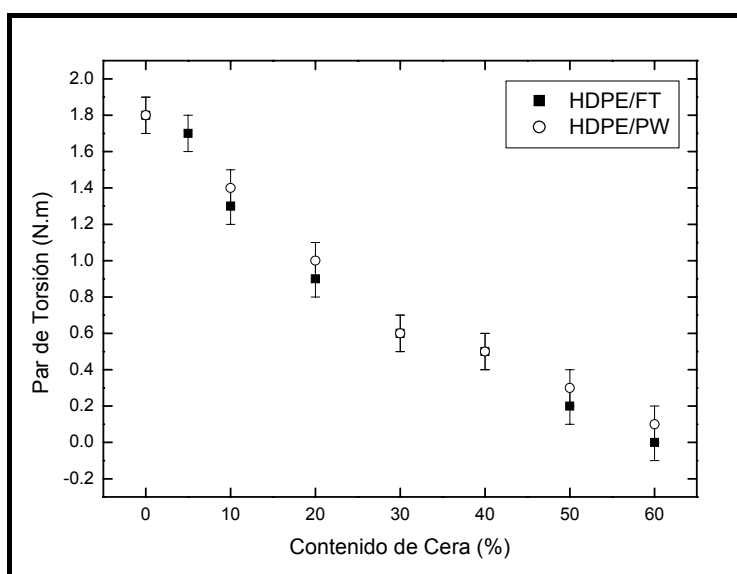


Figura 4.1.-Evolución del par de torsión frente al tiempo para mezclas HDPE/PW

estacionario se alcanza antes (aproximadamente a los 4 minutos).

Otro hecho relevante en estas curvas es que el valor del par de torsión en estado estacionario disminuye a medida que aumenta el contenido de cera como se resume en la figura 4.2. Este comportamiento es coherente con el comportamiento que se espera normalmente al añadir ceras a los sistemas ligantes ya que son componentes que se adicionan con el objetivo de mejorar las propiedades de flujo de la mezcla disminuyendo la viscosidad que en este caso se ve reflejado a través de la disminución del par de torsión<sup>1</sup>. Es importante destacar que altos contenidos de cera produjeron mezclas con muy bajos valores de par de torsión que fueron imperceptibles por el equipo. Los valores obtenidos en el presente estudio concuerdan con aquellos obtenidos por Herranz<sup>3</sup> en los que empleó un sistema ligante constituido por HDPE/PW en una relación 50/50 en volumen. En otros trabajos en los que se han estudiado mezclas de polipropileno con parafina se obtuvieron valores inferiores de par de torsión<sup>4</sup> en todos los casos. Esto puede deberse a diferencias en las viscosidades de las mezclas por lo que el estudio reológico será importante para concluir a este respecto.

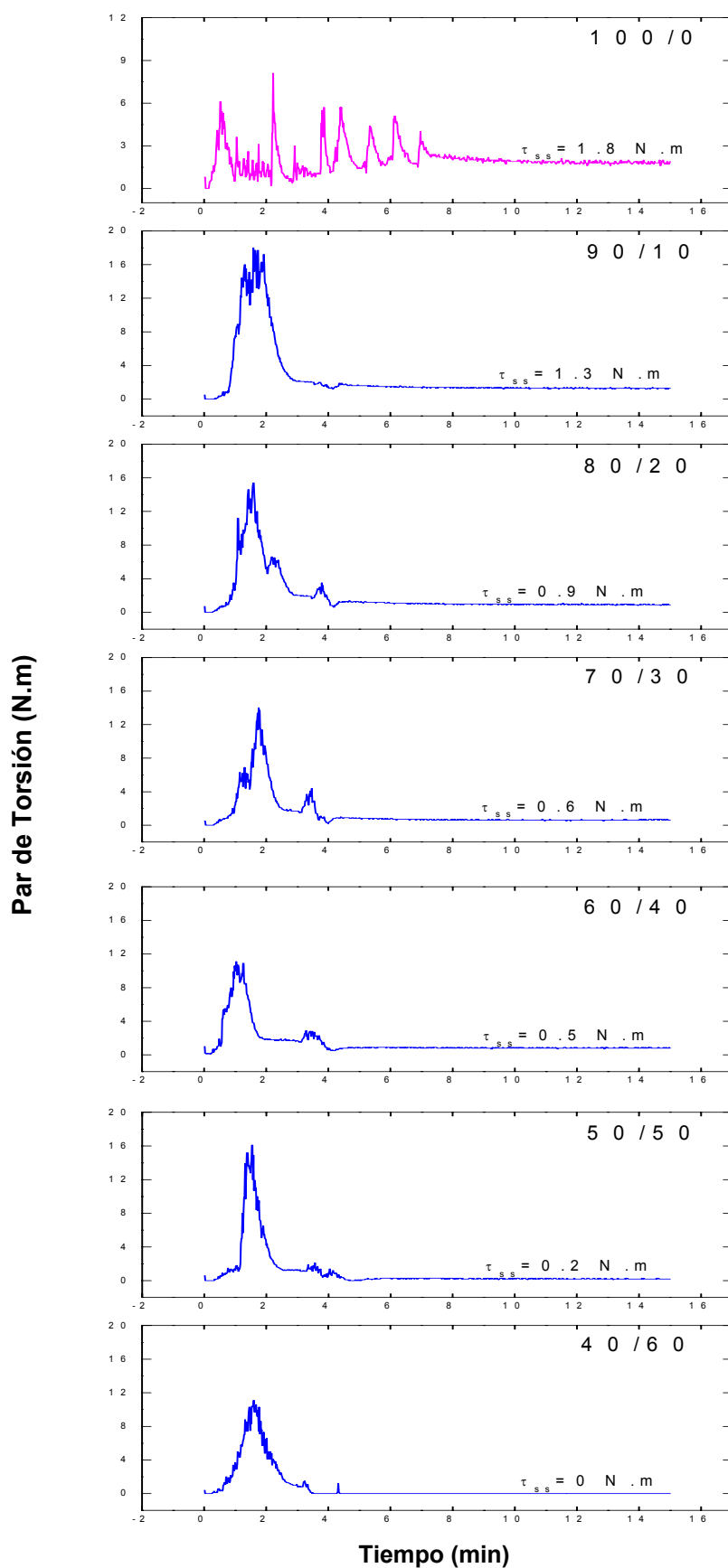


**Figura 4.2.-** Variación del par de torsión final de la mezcla con el contenido de cera para mezclas HDPE/PW y HDPE/FT



b) Mezclas HDPE/FT

En cuanto a las mezclas con la cera FT, el comportamiento es similar al obtenido en las mezclas con la cera parafina. Las curvas de par de torsión se pueden ver en la figura 4.3. En la figura 4.2 se recoge la dependencia del valor del par de torsión en estado estacionario con el contenido de cera para mezclas HDPE/PW y HDPE/FT. Al igual que en las mezclas con parafina, la tendencia del par de torsión en las mezclas con la cera FT es descendente con el incremento del contenido de esta cera. Para ambos sistemas (HDPE/PW y HDPE/FT) se puede observar que los valores de par de torsión son muy similares para mezclas con el mismo contenido en cera. Por consiguiente se requerirá una evaluación reológica exhaustiva para determinar el comportamiento de flujo de dichas mezclas ya que las diferencias observadas mediante la evaluación del par de torsión de la mezcla no son concluyentes.



**Figura 4.3.-** Variación del par de torsión con el tiempo para mezclas HDPE/FT

#### 4.1.2. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

Como se explicó en la parte experimental, para determinar la miscibilidad de los componentes del sistema ligante se realizaron análisis dinámicos de las mezclas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Adicionalmente, con el mismo objetivo, se aplicó la técnica de autonucleación y recocidos sucesivos (SSA) que permitió fraccionar al polímero en presencia de los dos tipos diferentes de ceras y finalmente se evaluó el comportamiento durante la descomposición térmica de las muestras mediante TGA.

##### a) Análisis Térmico Mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

En esta sección se presentará el comportamiento térmico observado en las mezclas y sus componentes tras un enfriamiento desde el fundido y subsiguiente calentamiento a 50°C/min. Primero se presentarán los resultados relativos a las mezclas con cera parafina (PW) y a continuación los relativos a la cera FT.

##### Mezclas HDPE/PW

En la figura 4.4a se pueden observar los termogramas de calentamiento de mezclas de polietileno con la cera PW así como de los componentes puros.

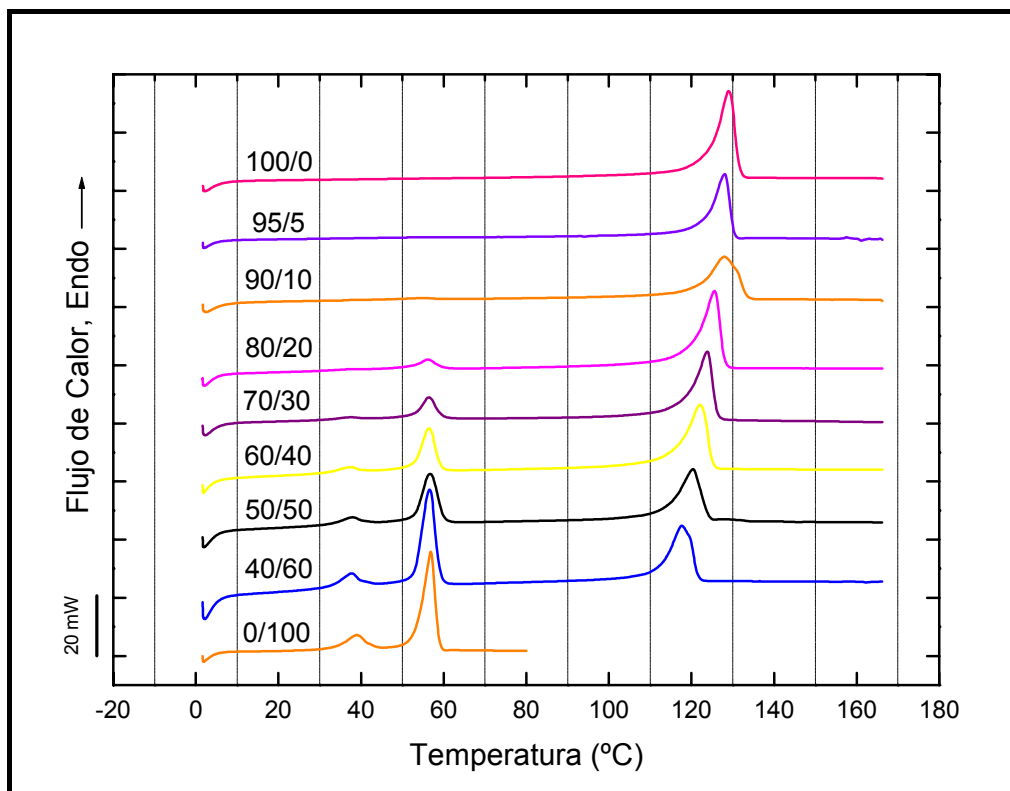
Se puede apreciar que el HDPE posee una endoterma de fusión con un máximo a 129.1°C y una pequeña cola a menores temperaturas. Este comportamiento durante la fusión pudiera reflejar una distribución bimodal de pesos moleculares en cuanto que los cristales constituidos por cadenas más cortas dentro de la distribución de pesos moleculares funden a menores temperaturas ya que poseen menores espesores lamelares y los cristales formados por pesos moleculares mayores, o bien por secuencias lineales más largas funden a mayores temperaturas. Este comportamiento, así como la relativa baja densidad y porcentaje de cristalinidad permiten ver que es un polímero que posee ramificaciones que pueden ser considerados como defectos dentro de un polietileno lineal ya que no pueden ser normalmente incorporados dentro de la red cristalina y producen depresiones en la temperatura de fusión y cristalización con respecto a un polietileno lineal cuya temperatura de fusión está en torno a 136°C. Estas características del HDPE empleado lo hacen un polímero potencial para ser fraccionado mediante las técnicas convencionales y por consiguiente mediante la técnica SSA.

Por otro lado se puede ver el termograma de calentamiento de la parafina. En éste se pueden apreciar dos máximos, uno a 38.9°C y otro a 56.9°C. El primer pico se atribuye a una transición sólido-sólido de una estructura cristalina a otra como se recoge en la literatura. Las ceras parafinas cristalinas muestran una transición sólido-sólido de estructura cristalina blanda (hexagonal) a dura (ortorrómbica)<sup>5,6</sup>. El segundo pico observado en el termograma está asociado a la fusión de los cristales. Dicho pico es estrecho y se encuentra a baja temperatura (56.9°C) lo que permite deducir que esta cera es bastante lineal y puede poseer aproximadamente entre 18 y 50 átomos de carbono por cadena. Además su peso molecular es bajo ya que mayores pesos moleculares ocasionan mayores temperaturas de fusión<sup>7</sup>.

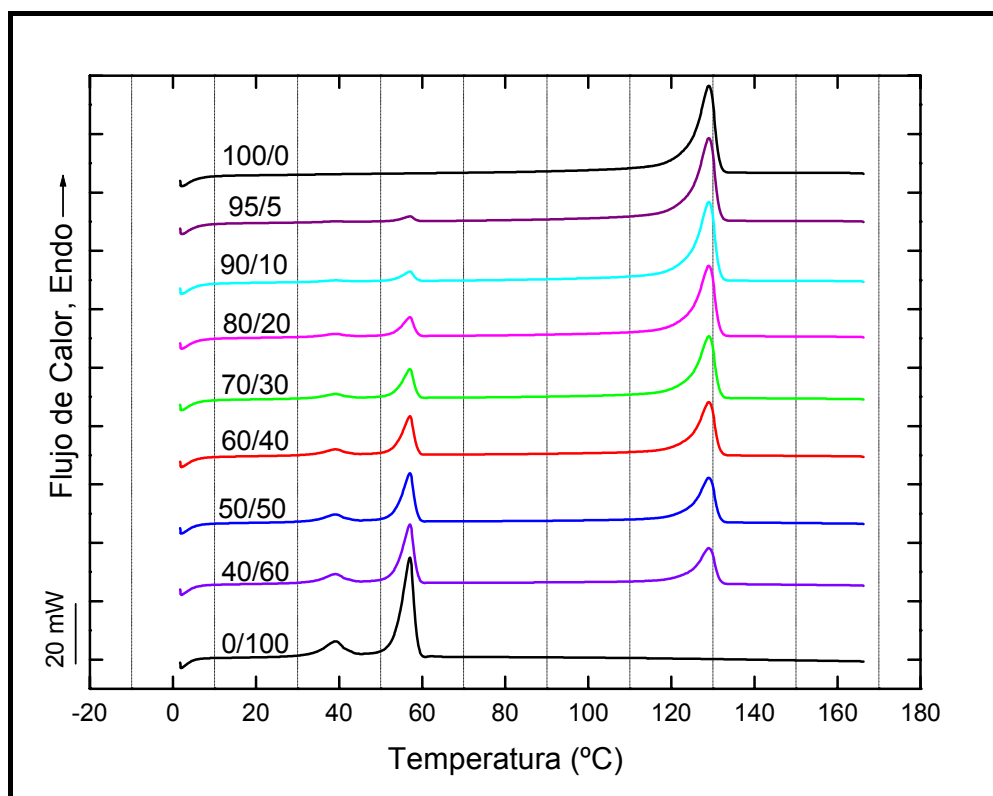
Si se analizan los termogramas de calentamiento de las mezclas (figura 4.4a), se puede apreciar que en todas las mezclas, excepto en la del 5%, de cera existen dos señales endotérmicas de fusión: una a baja temperatura asociada a la fusión de la cera parafina y otra a alta temperatura asociada a la fusión del polietileno. En la mezcla 90/10 HDPE/PW se observa una leve señal a la temperatura que debe fundir la parafina. Para mezclas con contenidos en cera a partir del 20% se aprecian claramente dos picos endotérmicos de fusión.

Adicionalmente, se puede observar un desplazamiento de la temperatura de fusión del HDPE hacia menores temperaturas a medida que aumenta el contenido de cera en las mezclas. Esta tendencia a disminuir la temperatura de fusión del HDPE se mantiene con el incremento de cera hasta alcanzar un desplazamiento de 11°C para la mezcla con mayor contenido en cera (mezcla 40/60 HDPE/PW). Este comportamiento pudiera atribuirse a un efecto diluyente de la parafina sobre el HDPE que afecta o modifica su fusión. Cuando el HDPE alcanza su temperatura de fusión hay presente una fase líquida correspondiente a la parafina que puede penetrar las zonas amorfas del polímero y actuar como disolvente registrándose la fusión del polietileno a menores temperaturas.<sup>8</sup> Resultados análogos encontraron otros investigadores cuando estudiaron mezclas de polipropileno con ceras. Krupa *et al.*<sup>7</sup> obtuvieron una disminución de 8°C en la  $T_m$  del polipropileno cuando lo mezcló con un 40% en peso de cera parafina. Por su parte, Rodríguez-Senín<sup>4</sup> obtuvo un desplazamiento de casi 20°C en la  $T_m$  del PP cuando lo mezcló con un 60% en volumen de cera parafina. En ambos casos se atribuyeron a un efecto diluyente de la cera sobre el polímero.

Otro aspecto importante a destacar es que la temperatura de fusión de la cera permanece prácticamente inalterada.



(a)



(b)

**Figura 4.4.-** Calorimetría diferencial de barrido de mezclas HDPE/PW: (a) mezclas experimentales, (b) mezclas “no-mezcladas”.

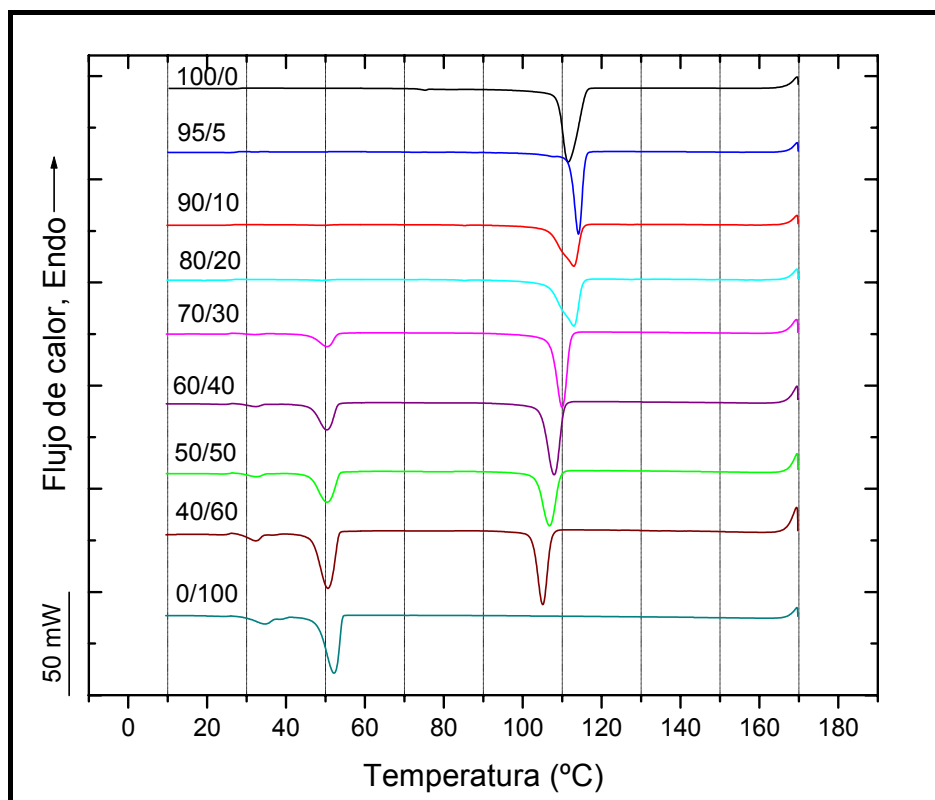
La figura 4.4b muestra el comportamiento de las mezclas no-mezcladas. Estos termogramas se generaron matemáticamente a partir de los termogramas de los componentes puros aplicando la regla de las mezclas, de tal forma que representan la forma en que se verían los barridos de calentamiento en DSC de las mezclas si no existiera ninguna interacción entre los componentes.

En todas las mezclas se pueden apreciar los dos picos de fusión por separado de cada componente, es decir, a bajas temperaturas el de la parafina y a altas temperaturas el del HDPE. Inclusive en la mezcla con 5% de cera se aprecia una señal endotérmica a la temperatura a la que debe situarse la fusión de la cera parafina. Esta señal no se aprecia en el termograma de las mezclas experimentales lo que podría ser un indicio de una miscibilidad parcial para bajos contenidos de cera. Ya que si no existiera ningún tipo de interacción entre los componentes el DSC sería capaz de diferenciar las señales de cada uno de ellos.

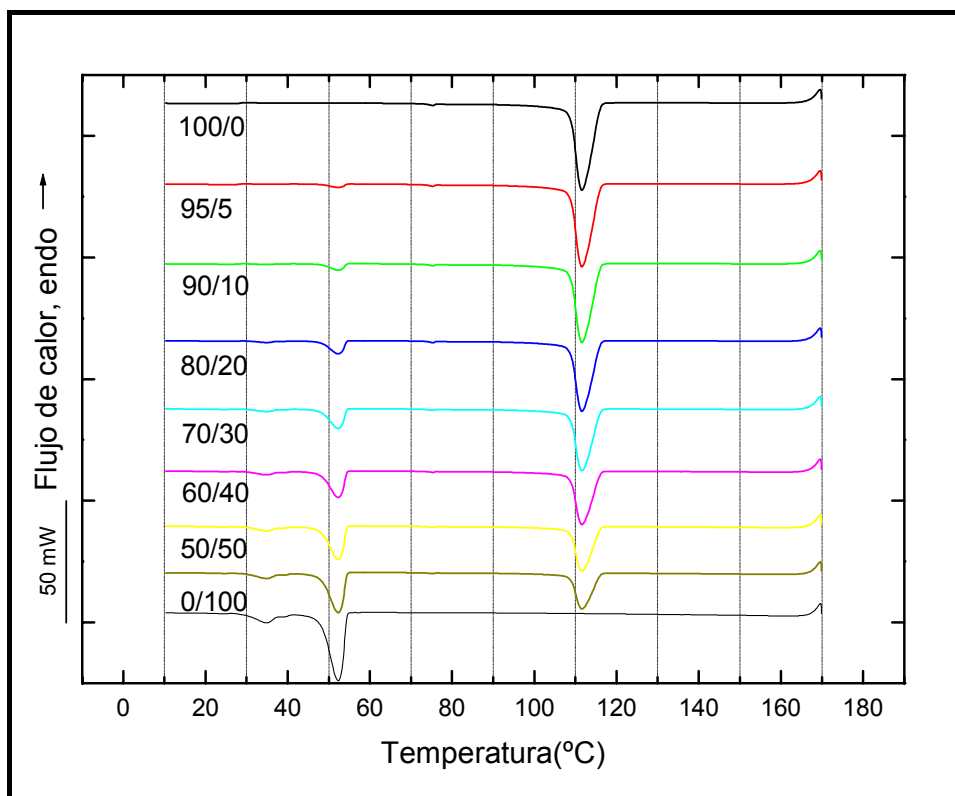
Durante el enfriamiento se observó un comportamiento similar al mostrado durante la fusión (figura 4.5) en el que la temperatura de cristalización también disminuye con el incremento en cera, excepto en la mezcla 95/5 HDPE/PW en la que hubo un incremento inicial de la  $T_c$ . Dicho aumento se atribuye a que, a bajos contenidos de cera, predomina un efecto nucleante de la cera sobre el polietileno que hace que éste cristalice a mayores temperaturas.

También se puede ver que para todas las mezclas, excepto para la 95/5 HDPE/PW se observan separadamente los dos picos de cristalización de los componentes. Sin embargo en el caso de las mezclas no mezcladas (figura 4.5b) se observan las dos señales exotérmicas en todas las mezclas.

En la tabla 4.1 se recogen los valores de temperaturas y entalpías de fusión y cristalización, y porcentajes de cristalinidad de las mezclas y sus componentes. Se puede ver de manera cuantitativa el desplazamiento de los valores de temperaturas de fusión y cristalización del polietileno en presencia de la cera. Adicionalmente se presenta el porcentaje de cristalinidad del HDPE en las mezclas, este valor fue calculado a partir del cociente entre la entalpía de fusión del polietileno presente en la mezcla y la de un polietileno 100% cristalino (293 J/g)<sup>9</sup>. Se puede ver que la cristalinidad del polímero no varía en presencia de la cera ya que el error en el cálculo de este valor suele estar en torno al 10% y todos los valores entran dentro de este intervalo.



(a)



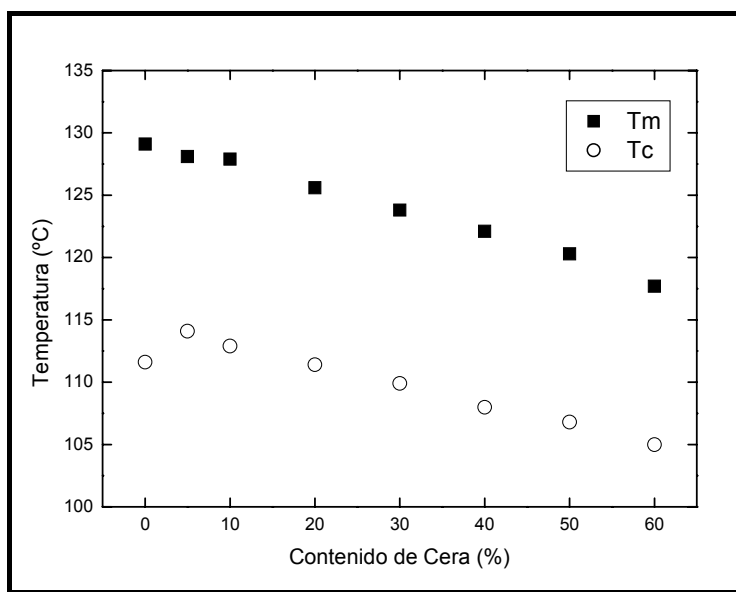
(b)

**Figura 4.5.-** Calorimetría diferencial de barrido de mezclas HDPE/PW: (a) mezclas experimentales, (b) mezclas “no-mezcladas”.

**Tabla 4.1:** Propiedades térmicas de las mezclas (HDPE/PW) medidas mediante DSC: temperaturas de fusión ( $T_m$ ) y cristalización ( $T_c$ ), entalpías de fusión ( $\Delta H_m$ ) y cristalización ( $\Delta H_c$ ) y porcentaje de cristalinidad ( $\chi$ )

HDPE/PW	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/grs <sub>HDPE</sub> )	$\Delta H_c$ (J/grs <sub>HDPE</sub> )	$\chi$ (%)
100/0	129.1	111.6	215	-198	73
95/5	128.1	114.1	217	-174	74
90/10	127.9	112.9	214	-168	73
80/20	125.6	111.4	211	-181	72
70/30	123.8	109.9	209	-171	71
60/40	122.1	108	206	-174	70
50/50	120.3	106.8	222	-174	75
40/60	117.7	105	208	-182	71

La figura 4.6 muestra la tendencia observada durante la fusión y la cristalización del HDPE en presencia de la cera, en el que tanto la temperatura de cristalización como la de fusión muestran un descenso con el aumento de cera.



**Figura 4.6.-:** Desplazamiento de los picos de fusión ( $T_m$ ) y cristalización ( $T_c$ ) del HDPE en presencia de la cera PW



### Mezclas HDPE/FT

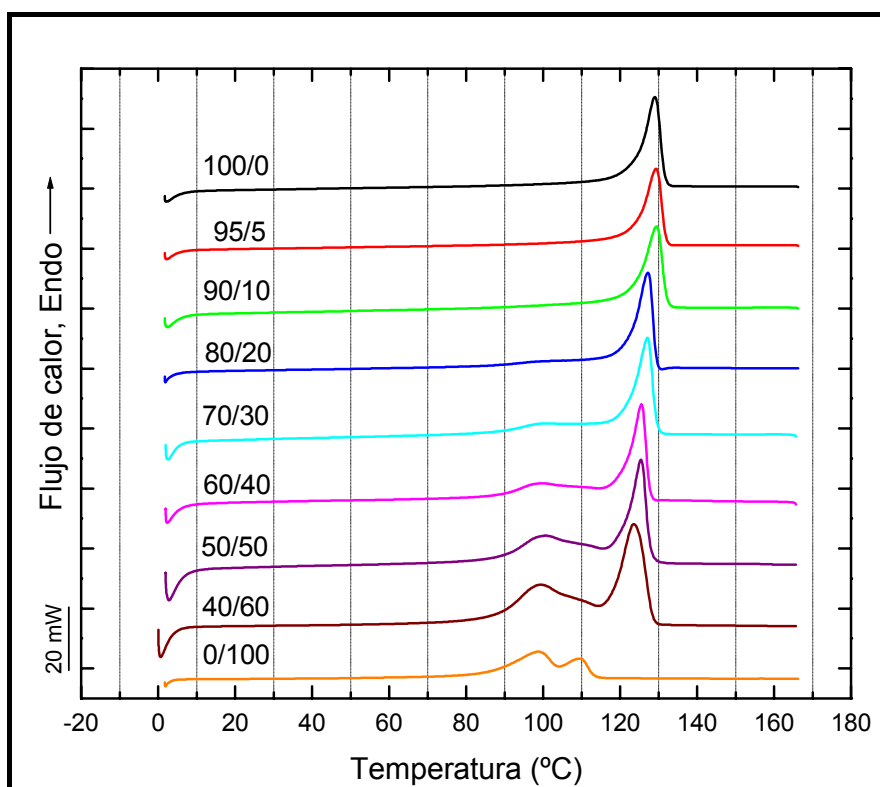
En cuanto a las mezclas con la cera tipo Fischer Tropsch (FT), los termogramas de calentamiento se pueden observar en la figura 4.7.

Si se analiza el termograma de la cera FT pura se pueden ver dos picos endotérmicos: un pico de mayor intensidad a 98.7°C y un hombro o pico de menor intensidad a 109.5°C. Estas temperaturas de fusión son superiores a las observadas en la cera parafina lo que permite deducir que la cera FT posee un mayor peso molecular y, por otro lado, la presencia de una endoterma de fusión más ancha y con dos máximos refleja una distribución cristalina más amplia que en el caso de la parafina así como la presencia de dos poblaciones lamelares con distintos puntos de fusión, una de cristales más finos que funden a 98.7°C y otra de cristales más gruesos que funden a 109.5°C.

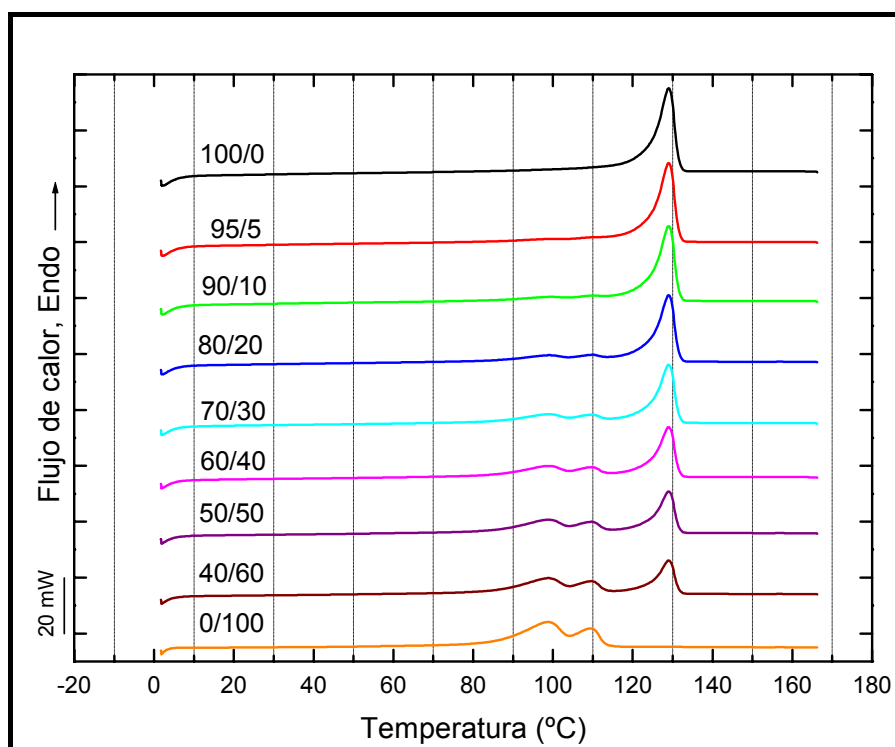
Si se analizan los termogramas de las mezclas, empezando por la mezcla con menor contenido de cera, se puede apreciar un comportamiento análogo al de las mezclas con la cera PW. Para mezclas ricas en HDPE los picos endotérmicos correspondientes a la fusión de la cera son prácticamente imperceptibles. Sin embargo, para mezclas con contenidos en cera superiores al 20% se pueden apreciar claramente dos picos: el pico principal de la cera y el correspondiente al HDPE. No obstante, el pico secundario de la cera prácticamente se solapa con el pico de fusión del HDPE. Es importante destacar que por la proximidad de las temperaturas de fusión de la cera y el polímero el análisis se complica al solaparse las señales endotérmicas registradas por el equipo.

Otro aspecto relevante es que, al igual que en caso de las mezclas HDPE/PW, en los sistemas HDPE/FT también se observa un desplazamiento del pico de fusión del HDPE hacia temperaturas menores a medida que aumenta el contenido de cera hasta alcanzar un desplazamiento de 6°C para la mezcla de mayor contenido en cera. Este desplazamiento es menor al observado en las mezclas con la cera parafina.

Normalmente el efecto diluyente depende del peso molecular del componente que actúa como disolvente en cuanto que un disolvente puede causar una disminución de la temperatura de fusión tanto como se lo permita su peso molecular. En los sistemas estudiados, la parafina permite un mayor desplazamiento de la  $T_m$  del HDPE porque posee un menor peso molecular lo que se ve reflejado en su menor temperatura de fusión con respecto a la cera FT.



(a)



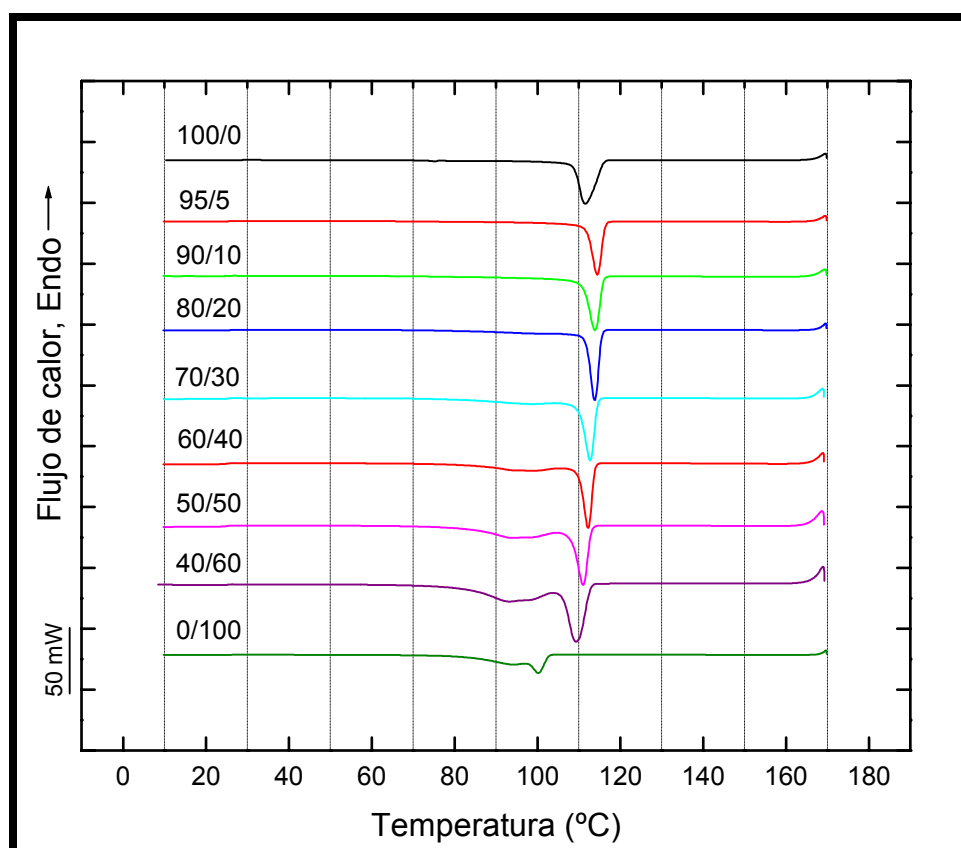
(b)

**Figura 4.7.-** Calorimetría diferencial de barrido de mezclas HDPE/FT: (a) mezclas experimentales, (b) mezclas “no-mezcladas”.

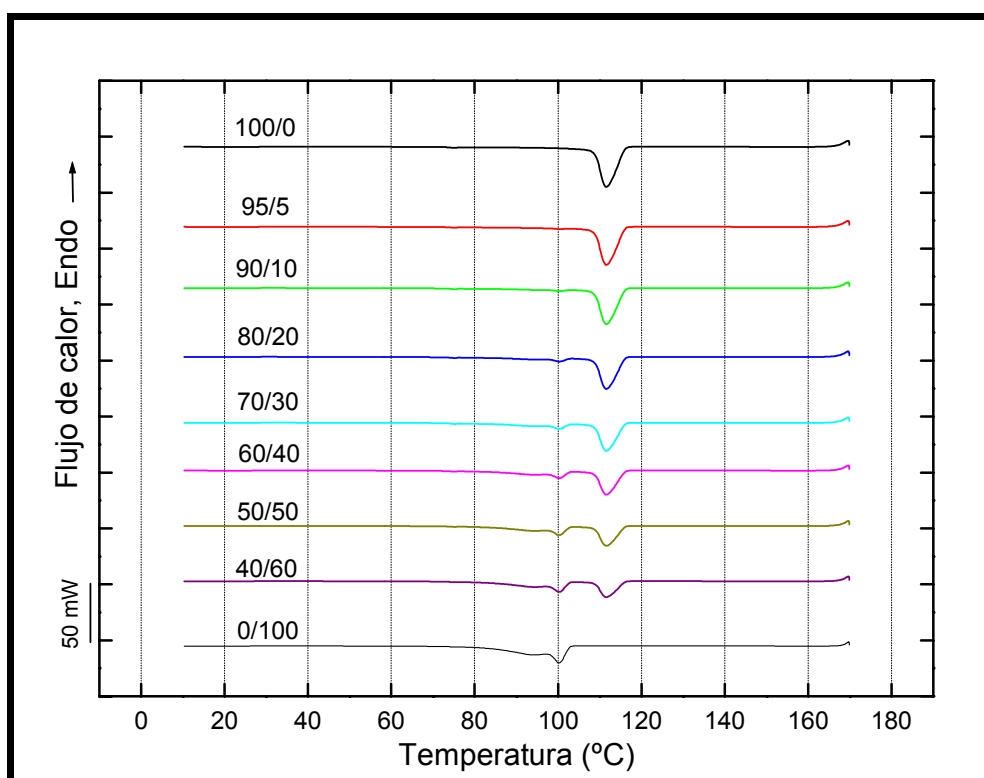
Si se analizan las mezclas no mezcladas (figura 4.7b), obtenidas matemáticamente a partir de los componentes puros, se observa un comportamiento similar al experimental en el que los picos empiezan a diferenciarse claramente para mezclas con contenidos superiores al 20% en cera. Sin embargo, hay una diferencia con respecto a los termogramas experimentales. Dicha diferencia radica en que en las mezclas no mezcladas se pueden distinguir claramente los tres picos (dos de la cera y uno del HDPE). Esto puede deberse a que hay algún tipo de interacción entre la cera y el HDPE que no permite al equipo detectar las señales por separado como es el caso de las mezclas no mezcladas. En otras palabras, pareciera que hay una fracción de bajo peso molecular del HDPE que tiene afinidad con la fracción de mayor peso molecular de la cera y cuya interacción imposibilita la visualización del pico de mayor temperatura de la cera.

Si se analizan los termogramas de enfriamiento (figura 4.8) se puede ver un comportamiento similar al observado durante la fusión en el que hay una disminución de la temperatura de cristalización del HDPE con el incremento del contenido de cera. De igual forma, para mezclas ricas en ceras, en el caso de las ‘mezclas no mezcladas’ se pueden apreciar bien diferenciados los picos de fusión de la cera y del HDPE lo que no ocurre en las mezclas experimentales.

La tabla 4.2 recoge los valores de entalpías y temperaturas de fusión y cristalización así como el porcentaje de cristalinidad de las mezclas. En ellas se puede observar de manera cuantitativa, la disminución de la temperatura de fusión del HDPE en presencia de la cera. Por otro lado, también se puede ver que el porcentaje de cristalinidad del HDPE pareciera verse afectado por la presencia de la cera, especialmente para mezclas ricas en este componente.



(a)



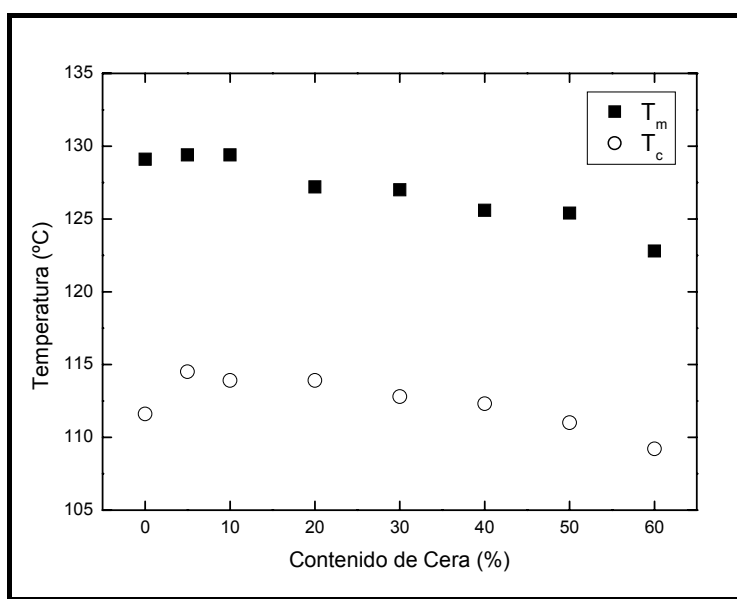
(b)

**Figura 4.8.-** Calorimetría diferencial de barrido de mezclas HDPE/FT: (a) mezclas experimentales, (b) mezclas “no-mezcladas”

**Tabla 4.2:** Propiedades térmicas de las mezclas (HDPE/FT) medidas mediante DSC: temperaturas de fusión ( $T_m$ ) y cristalización ( $T_c$ ), entalpías de fusión ( $\Delta H_m$ ) y cristalización ( $\Delta H_c$ ) y porcentaje de cristalinidad ( $\chi$ )

HDPE/FT	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g <sub>HDPE</sub> )	$\Delta H_c$ (J/g <sub>HDPE</sub> )	$\chi$ (%)
100/0	129.1	111.6	215.11	196.14	73
95/5	129.4	114.5	187.2	169.02	64
90/10	129.4	113.9	191.4	173.73	65
80/20	127.2	113.9	220.8	192.36	75
70/30	127.0	112.8	217.8	190.54	74
60/40	125.6	112.3	232.1	205.79	79
50/50	125.4	111.0	234.3	197.71	80
40/60	122.8	109.2	242.9	172.92	83

Finalmente, la figura 4.9 muestra de manera resumida la tendencia de  $T_c$  y  $T_m$  en presencia de la cera. Se puede ver el descenso de ambos valores a medida que aumenta la cantidad de cera presente en el sistema.



**Figura 4.9.-:** Evolución de la temperatura de fusión ( $T_m$ ) y cristalización ( $T_c$ ) del HDPE con el contenido de cera FT

El comportamiento térmico dinámico evaluado mediante DSC permite enunciar algunas conclusiones parciales sobre los dos tipos de mezcla:

- La cristalinidad del HDPE no se vió prácticamente afectada por la presencia de la cera PW en el sistema HDPE/PW mientras que sí hubo variaciones en la cristalinidad del polímero en presencia de la cera FT en el sistema HDPE/FT.
- En ambos sistemas se registró una disminución de la  $T_m$  del HDPE en presencia de la cera. En el sistema HDPE/PW esta disminución fue de hasta 11°C para la mezcla con mayor contenido de cera (60%) y 6°C para el sistema HDPE/FT. Dicha disminución podría atribuirse a un efecto diluyente de la cera sobre el polímero.

Sin embargo el poder concluir sobre la miscibilidad de las mezclas a partir únicamente del estudio del comportamiento térmico dinámico mediante DSC es complicado. Por eso para determinar si prevalece un efecto diluyente o pudiera haber además cocrystalización, especialmente en el caso de las mezclas HDPE/FT, se procedió a aplicar la técnica SSA a ambos sistemas.

#### **b) Análisis Mediante la Técnica de Autonucleación y Recocidos Sucesivos (SSA)**

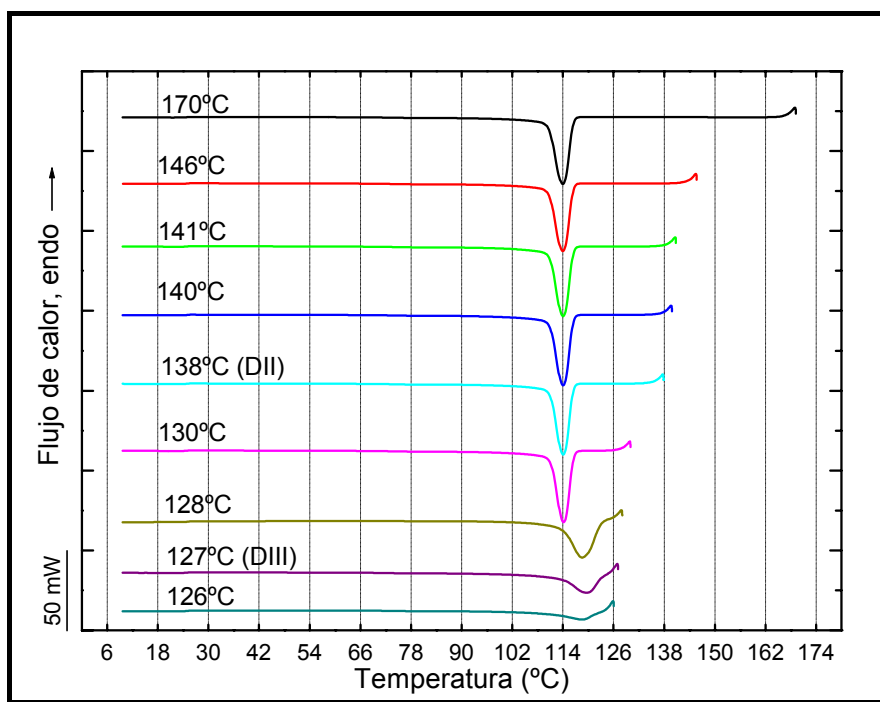
##### Autonucleación del HDPE (SN)

Previo a la aplicación de la técnica SSA fue necesario definir la temperatura de autonucleación ( $T_s$ ) mínima para un fraccionamiento adecuado del HDPE. La figura 4.10 muestra el comportamiento de autonucleación del polímero. La figura 4.10a muestra el barrido de enfriamiento después del condicionamiento térmico a la temperatura  $T_s$  indicada y la figura 4.10b muestra el subsiguiente barrido de calentamiento. Los valores de  $T_c$  y  $T_m$  tras aplicar las temperaturas  $T_s$  señaladas se recogen en la tabla 4.3.

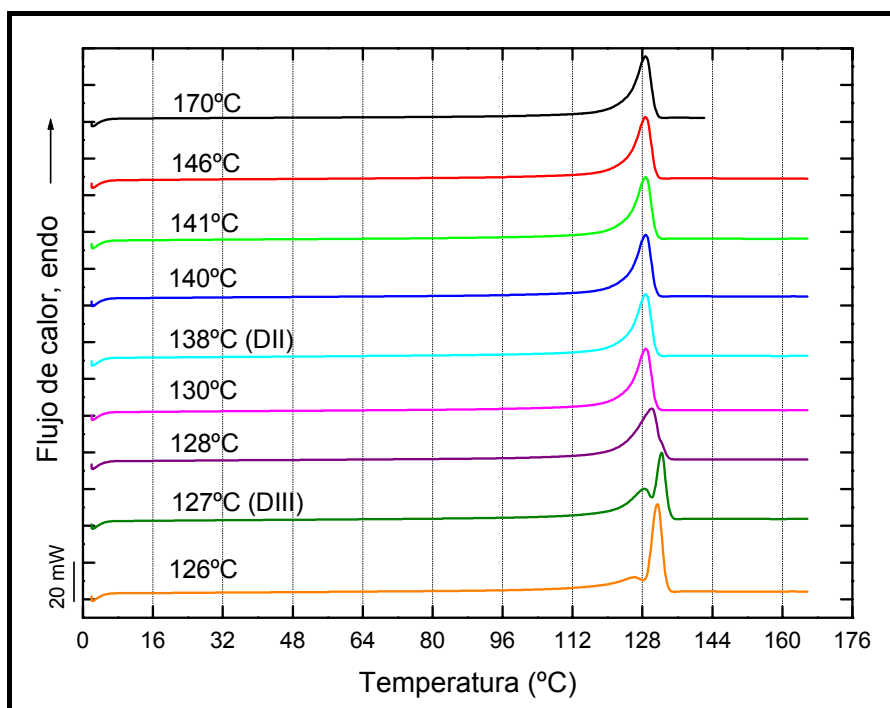
Fillon *et. al*<sup>10</sup> definieron los denominados dominios de autonucleación para un polipropileno isotáctico (PP) y esta misma nomenclatura ha sido empleada en el presente estudio.

Se dice que el polímero está en Dominio I cuando se produce la fusión completa, en este caso la fusión completa del material persiste hasta 140°C ya que no se detectaron cambios apreciables en la temperatura de cristalización en comparación

a la temperatura de cristalización estándar obtenida aplicando una  $T_s$  de 170°C, lo que indica que hay una densidad de nucleación constante reflejado en la insignificante variación de  $T_c$ .



(a)



(b)

**Figura 4.10.-** Autonucleación del HDPE. Barridos en DSC a 50°C/min desde la  $T_s$  indicada: (a) enfriamiento; (b) subsiguiente calentamiento.

El condicionamiento térmico a 138°C durante 5 min. fue capaz de autonuclear al HDPE y, por tanto, su temperatura de cristalización se desplazó a temperaturas superiores. La fusión subsiguiente no reveló ningún indicio de recocido lo que es característico del Dominio II en el que sólo hay exclusivamente autonucleación.

La naturaleza exacta de estos núcleos que causan la autonucleación es debatible. De acuerdo a Fillon en Dominio II la temperatura es lo suficientemente alta para fundir casi todos los cristales poliméricos, pero lo suficientemente baja para dejar pequeños fragmentos de cristales que pueden actuar como núcleos. Estos fragmentos son tan pequeños que no pueden ser recocidos de tal forma que tienen la misma temperatura de fusión que el polímero que subsecuentemente recrystaliza durante el enfriamiento.

**Tabla 4.3** Temperaturas de cristalización ( $T_c$ ), y fusión ( $T_m$ ) obtenidas para cada temperatura de autonucleación ( $T_s$ )

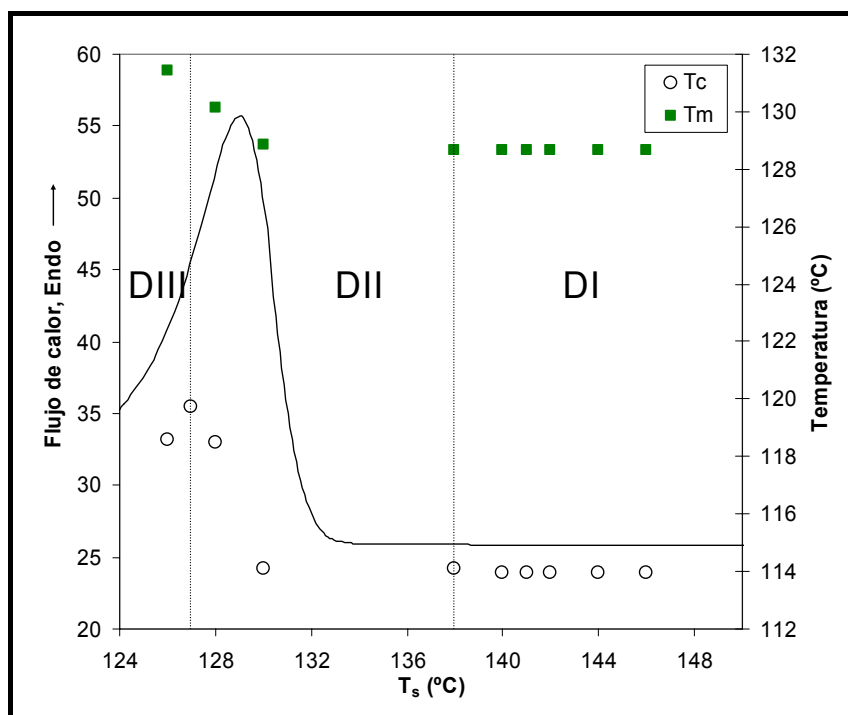
$T_s$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	Dominio
170	113.95	128.66	I
146	113.96	128.66	
144	113.96	128.66	
142	113.96	128.66	
141	113.96	128.66	
140	113.96	128.66	
138	114.12	128.66	II
130	114.12	128.83	
128	118.5	130.14	
127	119.75	132.44	III
126	118.61	131.44	

En la figura 4.11 se indican las temperaturas  $T_s$  a las cuales los Dominios de autonucleación están localizados para el HDPE. En ésta se representan las variaciones en  $T_c$  y  $T_m$  sobre un termograma de fusión estándar del polímero. Las



líneas verticales indican los límites entre los diferentes dominios. Se puede ver que el Dominio II pareciera extenderse hasta temperaturas superiores a la temperatura final de fusión detectada por el DSC. Esto podría deberse a que el tiempo mantenido a  $T_s$  no es suficiente para borrar la memoria cristalina del material o para relajar la orientación residual de segmentos en el fundido lo que provoca el aumento en la densidad de núcleos.

Otro hecho relevante en el comportamiento de autonucleación del HDPE es que fue complicado definir el límite entre el Dominio II y el III ya que el incremento en  $T_c$ , como puede observarse en la figura, es muy pequeño. En general, el incremento en densidad de nucleación puede ser exponencial para polímeros con una baja densidad intrínseca de nucleación. El polietileno (PE) normalmente tiene una alta densidad de núcleos, típicamente  $10^9$  heterogeneidades activas por  $\text{cm}^3$  por lo que el efecto de la autonucleación sobre la  $T_c$ , y por tanto, en el incremento de la densidad de nucleación es menos pronunciada<sup>11</sup>, esto explica el comportamiento observado en la figura 4.10.



**Figura 4.11.-** Calorimetría diferencial de barrido del HDPE a 50°C/min. Superpuesta en la curva DSC se representan los Dominios de autonucleación (líneas verticales) y valores de SN. En el eje “y” derecho se representa la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) como función de la temperatura de autonucleación ( $T_s$ ). También se representan las temperaturas de fusión ( $T_m$ ) después de SN a las diferentes  $T_s$

El comportamiento típico del Dominio II se encontró en un intervalo de temperaturas comprendidas entre 138-128°C. Temperaturas iguales o inferiores a 127°C causaron autonucleación y recocido lo que indica el comportamiento típico del Dominio III.

La figura 4.10 muestra que, tras el condicionamiento térmico a una  $T_s$  de 127°C, la exoterma de cristalización presenta un hombro o cola a altas temperaturas que indica la recrystalización inmediata durante el enfriamiento desde  $T_s$  mientras que la subsiguiente endoterma de fusión muestra un pequeño pico a menores temperaturas y un hombro a mayores indicando el recocido de los cristales. Lo que es un comportamiento típico del Dominio III.

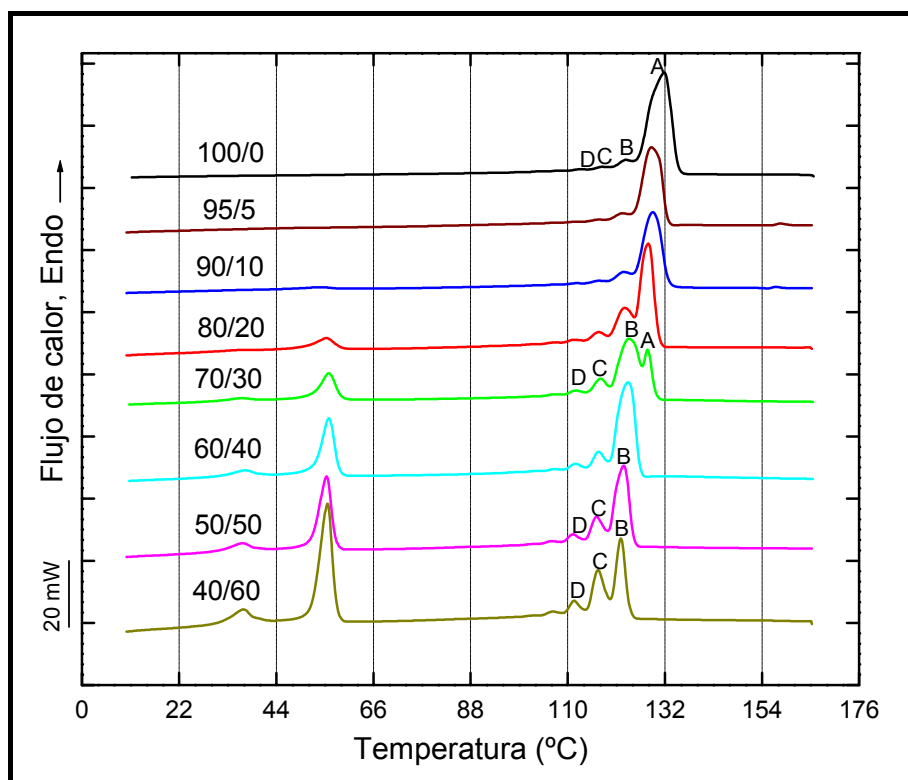
El comportamiento característico de la autonucleación del HDPE indica que la máxima temperatura que induce la autonucleación sin ningún recocido es la mínima temperatura  $T_s$  dentro del Dominio II, es decir, 128°C. Por lo que se definió esta temperatura como la temperatura de autonucleación óptima o  $T_s$  óptima ya que es la que causa el máximo desplazamiento en  $T_c$  sin causar efectos de recocido.

### Comportamiento térmico después del tratamiento SSA.

#### a) Mezclas HDPE/PW

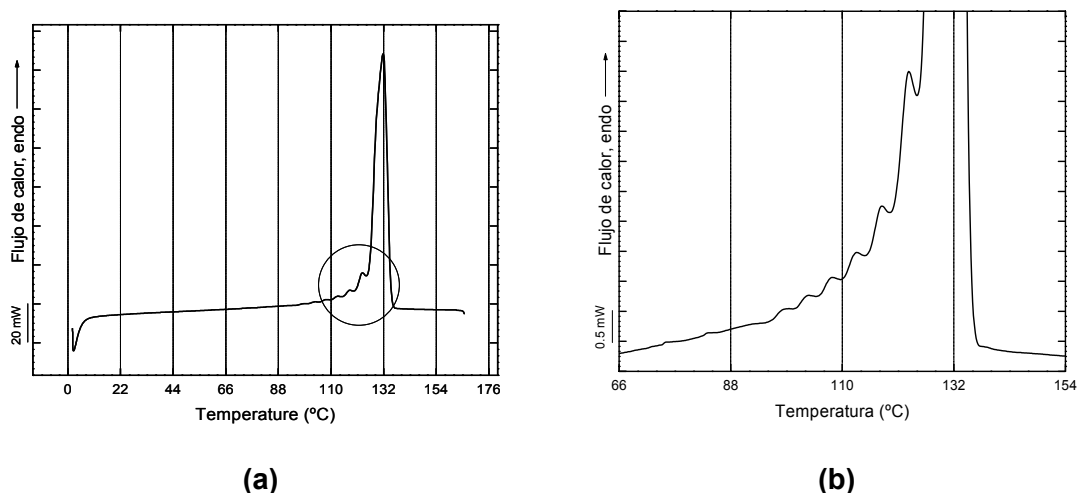
La figura 4.12 muestra el barrido de calentamiento en DSC de mezclas HDPE/PW después de haber sido sometidas a 10 etapas de tratamiento SSA con las siguientes temperaturas  $T_s$  para autonucleación y/o recocido: 128, 123, 118, 113, 108, 103, 98, 93, 88 y 83°C. La razón por la cual se estudió un intervalo de temperaturas superior al intervalo de fusión del HDPE es para tener en cuenta los desplazamientos del pico de fusión del polietileno en presencia de la cera observados en los ensayos dinámicos.

La serie de endotermas de fusión que pueden verse en el barrido de calentamiento en DSC indica que ocurrió el fraccionamiento térmico durante el tratamiento SSA. Cada pico de fusión corresponde a la fusión de una población lamelar en particular formada por secciones lineales de cadenas con distribución de ramificaciones de cadenas cortas (SBC, del inglés “Short Chain Branching”) similares. Las fracciones que poseen los puntos de fusión más altos son aquellas con los segmentos lineales más largos incorporados dentro de esa población lamelar específica y por tanto deberían ser las que tienen el contenido más bajo de SCB.



**Figura 4.12.**-Barridos de calentamiento en DSC para mezclas HDPE/PW después del fraccionamiento mediante SSA

Como se mencionó en el apartado anterior, la máxima temperatura que induce la autonucleación sin ningún recocido es 128°C, lo que implica que dentro del protocolo SSA, el primer paso que produjo un recocido en el HDPE fue cuando se aplicó una  $T_s$  de 123°C. La figura 4.13 muestra una ampliación de la zona que abarca el intervalo de temperaturas donde ocurrió el fraccionamiento en el polímero. Tal ampliación se realizó con la finalidad de poder apreciar los picos de fraccionamiento correspondientes a las temperaturas más bajas ya que frente al pico principal poseen una altura muy pequeña. En total se pueden observar 7 picos. Estas 7 fracciones exhibidas en el termograma de calentamiento en DSC corresponden a las temperaturas de 123, 118, 113, 108, 103, 98 y 93°C respectivamente ya que la temperatura de 128°C no indujo ningún tipo de recocido en la muestra. En vista de la baja intensidad de los picos de menor temperatura, el análisis se enfocó en las cuatro fracciones de mayor temperatura de fusión que corresponden a las inducidas por las etapas de fraccionamiento de 123, 118, 113 y 108°C (fracciones A,B,C,D)



**Figura 4.13.-** Barrido de calentamiento en DSC a 50°C/min para el HDPE: (a) original; (b) ampliación de la zona señalada

La tabla 4.4 recoge las temperaturas de fusión pico de todas las fracciones producidas por los pasos donde ocurrió autonucleación y recocido a las temperaturas  $T_s$  indicadas.

**Tabla 4.4.-**Temperaturas de fusión de las mezclas evaluadas mediante DSC después del tratamiento SSA

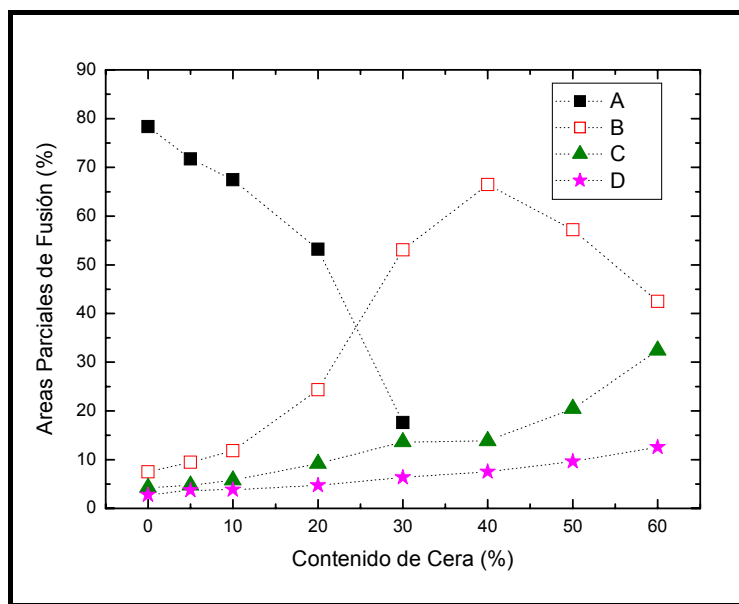
Contenido de Cera (%)	$T_s$			
	A:123	B:118	C:113	D:108
0	131.8	123.1	117.6	112.5
5	128.9	122.3	116.6	111.5
10	129.3	122.7	116.7	111.6
20	128.3	122.8	116.9	111.3
30	128.1	123.8	117.4	111.7
40	-	123.7	116.9	111.7
50	-	122.7	116.6	111.1
60	-	122.0	116.9	111.5

En la Fig. 4.12 (termogramas SSA mezclas) se puede ver que para mezclas ricas en HDPE (95/5 y 90/10) predomina el comportamiento mostrado por el HDPE ante el fraccionamiento en el que es difícil apreciar los 4 picos principales de mayor temperatura. Para contenidos intermedios de cera (80/20 y 70/30) estos 4 picos empiezan a resolverse y se distinguen con mayor claridad. Y para mezclas ricas en parafina sólo se aprecian los 3 picos de menor temperatura y desaparece la fracción de mayor temperatura. Estos picos se siguen observando con buena resolución a diferencia del HDPE puro.

La razón por la que aumenta la resolución de los picos es porque mejora el fraccionamiento como consecuencia de una mejor difusión molecular en presencia de la cera.

Por otro lado, es un hecho experimental que la temperatura de fusión en equilibrio termodinámico de un polímero cristalino disminuye por la presencia de un diluyente de bajo peso molecular<sup>8</sup>. Este efecto puede observarse claramente en las mezclas ricas en parafina en las que la temperatura de fusión empieza a desplazarse a menores temperaturas hasta que dicha fracción desaparece o se incorpora dentro de la siguiente causando un incremento en la altura del pico correspondiente. El descenso provocado en la temperatura de fusión de un polímero por la adición de un diluyente, depende, entre otras magnitudes, de la cantidad de diluyente y de la fortaleza de la interacción existente entre el polímero y el diluyente. Por esto para mezclas ricas en parafina el efecto diluyente es más acusado.

La figura 4.14 muestra como varían con la composición las áreas bajo cada una de estas endotermas. Estas áreas están relacionadas con el porcentaje relativo de material cristalino que funde en cada una de las fracciones presentes en la figura 4.12. Las mismas, se calculan mediante la integración de cada pico entre el mínimo relativo cercano a él y se expresan con respecto a la entalpía total de fusión del material en cuestión (se usó la herramienta de 'áreas parciales' de PyrisTM 3.1 del software de Perkin-Elmer para hacer los cálculos). En la figura se puede observar como la disminución del área bajo la fracción A disminuye a expensas del crecimiento de la fracción B a medida que aumenta el contenido de cera. Hasta que ocurre un crecimiento brusco para la mezcla con un contenido intermedio (70/30) y a partir de este contenido la fracción A desaparece y aumenta la B para posteriormente disminuir a expensas del crecimiento de la fracción C. De la misma manera, la fracción D aumenta ligeramente con el contenido de cera.

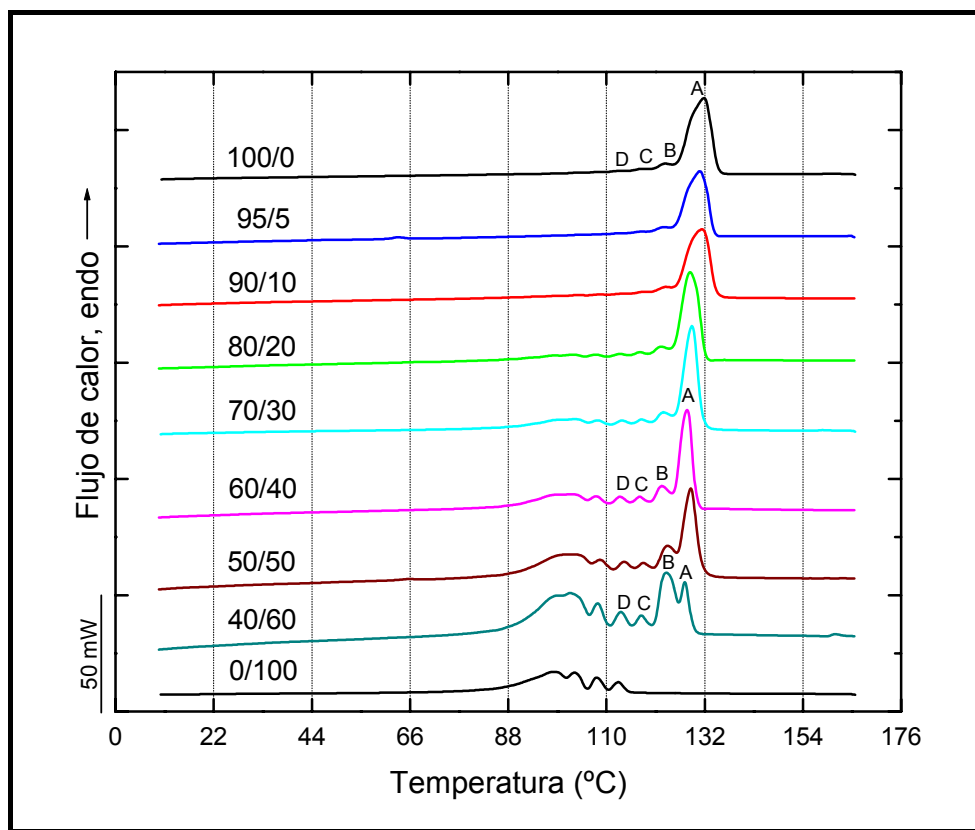


**Figura 4.14:** Variación de las áreas parciales de fusión con la composición para mezclas HDPE/PW después del tratamiento SSA.

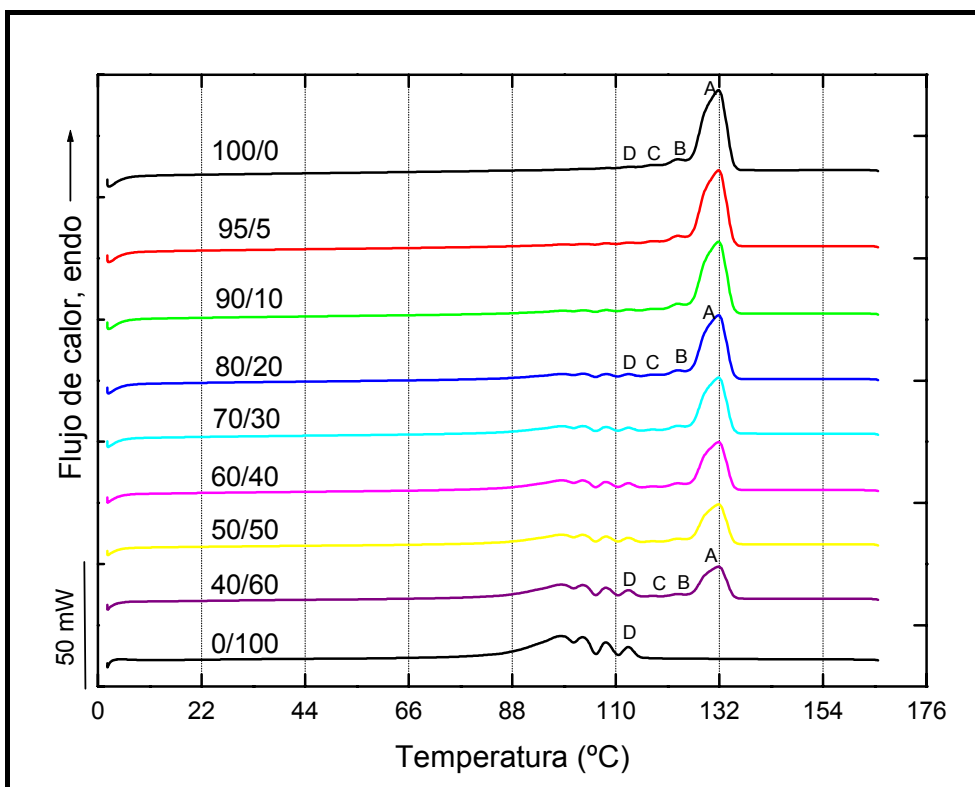
#### b) Mezclas HDPE/FT

La figura 4.15a muestra el termograma de fusión de las mezclas HDPE/FT y sus componentes puros después del condicionamiento térmico mediante SSA. Nuevamente se puede observar como mejora el fraccionamiento con la adición de cera como consecuencia de una mejor difusión molecular lo que se refleja en la mayor resolución de los picos a medida que aumenta el contenido de cera. Por otra parte, el efecto diluyente se evidencia para la fracción A o fracción de mayor temperatura que se desplaza a menores temperaturas hasta disminuir su altura para mezclas ricas en cera.

Las mezclas no-mezcladas pueden observarse en la figura 4.15b. Si no existiera ningún tipo de interacción entre los componentes de la mezcla, los termogramas de calentamiento de las mezclas se verían como los observados en esta figura. Se puede notar que los picos de fusión de las fracciones de menor temperatura del HDPE casi no se pueden distinguir a esta escala en las mezclas no-mezcladas mientras que en las mezclas experimentales, especialmente las mezclas ricas en cera se pueden apreciar con una buena resolución. Este comportamiento confirma que pudiera haber una fracción de bajo peso molecular del polímero que muestra cierta miscibilidad con la cera.



(a)



(b)

**Figura 4.15:** Calorimetría diferencial de barrido a 50°C/min de mezclas HDPE/FT después del tratamiento SSA: (a) mezclas experimentales, (b) mezclas 'no-mezcladas'

La tabla 4.5 recoge las temperaturas de fusión de todas las fracciones producidas por los pasos donde ocurrió autonucleación y recocido a las temperaturas  $T_s$  indicadas.

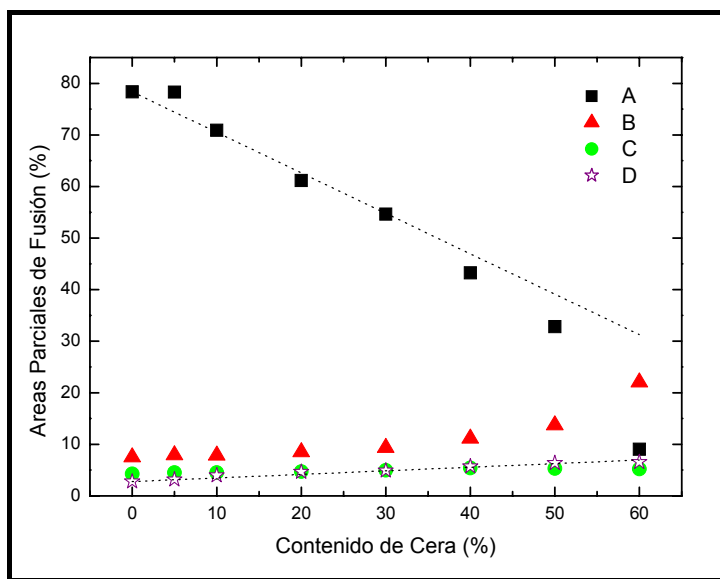
**Tabla 4.5:** Temperaturas de fusión de las mezclas evaluadas mediante DSC después del tratamiento SSA

Contenido de Cera (%)	$T_s$			
	A:123	B:118	C:113	D:108
0	131.8	123.1	117.6	112.5
5	130.9	122.8	117.6	112.3
10	131.4	123.2	118.1	113.5
20	128.7	122.4	117.4	113.2
30	129.1	122.8	117.8	113.4
40	128.1	122.4	117.4	113.2
50	128.9	123.7	118.3	113.9
60	127.6	123.3	117.8	113.1

La figura 4.16 muestra la variación de las áreas parciales bajo cada una de las endotermas de fusión con la composición. El comportamiento general se puede describir mediante la aplicación de una simple regla de mezclas aditiva, en la que hay una dependencia lineal con la composición de la mezcla. Tal comportamiento probablemente indica que la miscibilidad no es significativa. Nuevamente los resultados obtenidos pueden explicarse mediante el efecto diluyente de la cera sobre la fusión de los cristales de HDPE y pareciera no haber cocrystalización.

En estudios de miscibilidad de mezclas de LLDPE/HDPE<sup>12</sup>, cuyo comportamiento es análogo al sistema estudiado, en cuanto a la proximidad de temperaturas de fusión, concluyen que existe miscibilidad basándose en el número de fracciones generadas tras el SSA y su variación con la composición. Dicha miscibilidad queda definitivamente demostrada evaluando las áreas parciales bajo las fracciones y analizando su desviación de la linealidad, la existencia de una desviación es una evidencia de miscibilidad entre los componentes.





**Figura 4.16.-** Variación de las áreas parciales de fusión con la composición para mezclas HDPE/FT después del tratamiento SSA.

Los resultados obtenidos mediante el estudio del comportamiento térmico dinámico mediante DSC y mediante la aplicación de la técnica SSA revelan que no existe miscibilidad apreciable en las mezclas HDPE/PW y HDPE/FT y que la disminución de la temperatura de fusión y cristalización se deben a un efecto diluyente de la cera sobre el polímero, es decir, existe miscibilidad en el estado fundido pero hay segregación durante el enfriamiento por lo que no se puede hablar de la existencia de cocrystalinidad entre los componentes de ambos sistemas.

### c) Parámetro de Interacción de Flory-Huggins

En los estudios realizados se ha observado un efecto diluyente de ambas ceras sobre el polietileno o, lo que es lo mismo, una depresión de la temperatura de fusión del polímero en presencia de la cera. Es un hecho experimental que la temperatura de fusión en equilibrio termodinámico de un polímero cristalino se rebaja por la presencia de un diluyente de bajo peso molecular. La magnitud de este descenso fue predicha teóricamente por Flory et al. (1952) empleando la teoría de Flory-Huggins para disoluciones concentradas.

Para una mezcla binaria con dos polímeros de relativo alto peso molecular, es decir, una mezcla en la que la entropía de mezcla se puede despreciar se puede emplear la ecuación de Nishi y Wang<sup>13</sup> que es una extensión de la teoría de Flory que

considera que el diluyente es un polímero amorfo. Cuando el polímero amorfo se añade a uno cristalino, formando una mezcla o disolución de polímeros, provoca también un descenso en su punto de fusión<sup>8,14,15</sup>.

$$\frac{1}{T_{mb}^0} - \frac{1}{T_m^0} = - \left[ \frac{(R V_{2U})}{(\Delta h_U V_{1U})} \right] \chi_{12} (1 - \phi_2)^2$$

donde,

$T_{mb}^0$  : temperatura de fusión en equilibrio de la mezcla.

$T_m^0$  : temperatura de fusión en equilibrio del componente cristizable puro.

$V_{1U}$  : Volumen molar de la unidad repetitiva del componente amorfo.

$V_{2U}$  : Volumen molar de la unidad repetitiva del componente cristizable.

$\Delta h_U$  : calor de fusión por mol de unidad repetitiva.

$\phi_2$  : fracción en volumen del componente cristizable

$\chi_{12}$  : Parámetro de interacción de Flory.

Esta ecuación describe la situación de los sistemas empleados en el presente estudio ya que mientras el polietileno alcanza su temperatura de fusión está presente una fase amorfa constituida por la cera en estado fundido que posee una estructura química similar a la del polietileno y actúa como disolvente del polímero y sólo difiere de éste en su peso molecular.

El análisis de la depresión de la temperatura de fusión considerado en la expresión anterior se emplea para estimar el parámetro de interacción de Flory ( $\chi$ ). Este parámetro aporta una idea de la fortaleza de las interacciones moleculares entre los componentes de la mezcla. Un valor negativo indica que los componentes del sistema forman una disolución termodinámicamente estable a la temperatura de fusión, es decir, que hay miscibilidad en el estado fundido. En el caso de mezclas no miscibles es positivo y cuando no existe efecto diluyente es igual a cero. Como se puede ver, dicha ecuación involucra la comparación de las temperaturas de fusión en equilibrio del polímero semicristalino en estado puro con respecto al mismo polímero en mezclas con diferentes composiciones.

En los primeros estudios de mezclas cristalinas miscibles, solían emplearse los puntos experimentales de fusión determinados mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) para el cálculo de  $\chi$  en lugar de los valores en equilibrio lo que conducía a errores en el cálculo. La  $T_m$  experimental en una mezcla miscible se ve afectada no sólo por la depresión termodinámica que resulta de la reducción del potencial químico debido a la presencia del disolvente sino también por un incremento en el espesor lamelar resultante de la reducción en el grado de subenfriamiento al cual la cristalización tiene lugar. Por esto es necesario emplear valores en equilibrio.

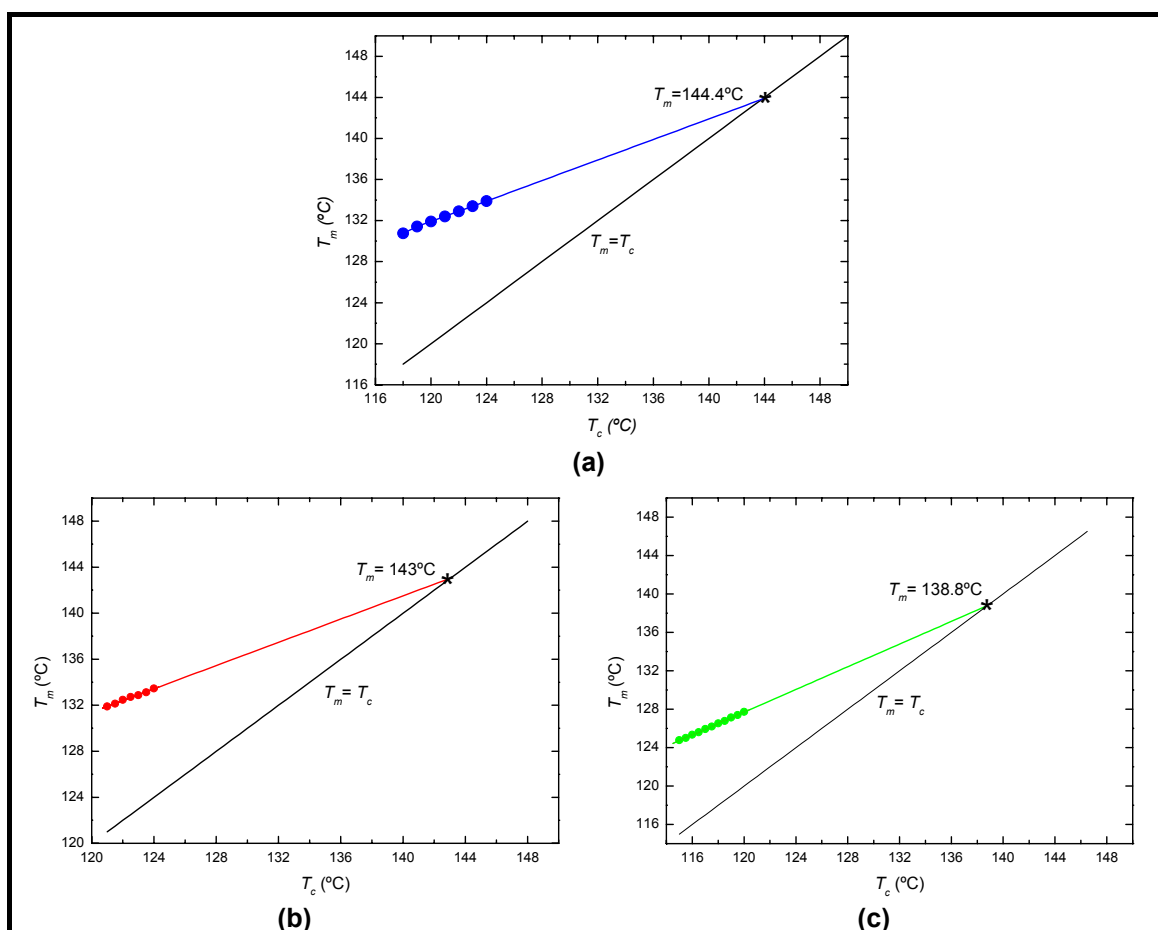
En condiciones de verdadero equilibrio termodinámico la fase sólida y la líquida coexisten en su estado más estable. Puede demostrarse, mediante cálculos de energías conformacionales, que la conformación de mínima energía para la cadena cristalizada es la completamente extendida, entendiendo por ello la cadena no plegada. La temperatura de fusión en equilibrio termodinámico,  $T_m^0$  es la temperatura de fusión de unos cristales hipotéticos en los que las cadenas están totalmente extendidas, esto es, unos cristales en los que el espesor o período de los mismos sea prácticamente infinito, comparado con el espesor de los cristales de cadena plegada.

La temperatura de fusión en equilibrio termodinámico es una magnitud macroscópica característica de un polímero cristalino dado. Su conocimiento es necesario, entre otros motivos, para la comprobación experimental de las principales teorías sobre cristalización, ya que la velocidad de cristalización es función del subenfriamiento,  $\Delta T$ , que se ha definido a partir de la propia  $T_m^0$  ( $\Delta T = T_m^0 - T_c$ ). Desafortunadamente,  $T_m^0$ , es también una de las magnitudes más difíciles de medir con precisión, pues los cristales macromoleculares, incluso los formados a temperaturas próximas a la temperatura de fusión, son metaestables y no los de equilibrio. Por tanto para determinar  $T_m^0$  se tiene que recurrir a métodos de extrapolación o a procedimientos de fusión consistentes en un calentamiento infinitamente lento ya que, cuanto más lento es el proceso de fusión, mayores son las posibilidades de recristalización y más cerca están los cristales del equilibrio. Sin embargo este último procedimiento no es operativo desde el punto de vista práctico por lo que se recurre a los métodos de extrapolación antes mencionados.

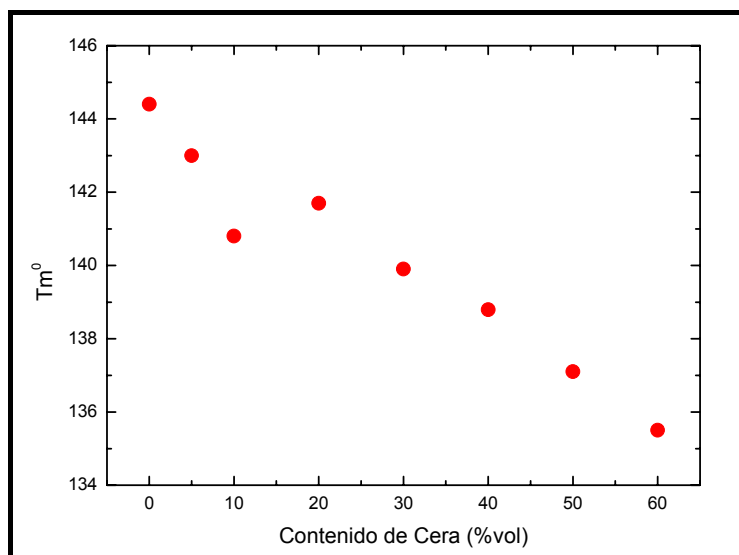
Uno de los métodos de extrapolación más comúnmente empleados para determinar la  $T_m^0$  es el de Hoffman-Weeks<sup>16</sup>. De acuerdo con este método la temperatura de fusión en equilibrio de un polímero cristalino puro o de una mezcla de determinada composición se puede obtener de la intersección de la recta  $T_m = T_c$  con la extrapolación de la gráfica  $T_m$  frente a  $T_c$ .

En la figura 4.17 se muestran las curvas de Hoffmann Weeks para el cálculo experimental de la  $T_m^0$  del polietileno puro y de dos mezclas representativas del sistema HDPE/PW.

Al realizar los cálculos de la temperatura de fusión en equilibrio ( $T_m^0$ ) del polietileno puro y de las mezclas se observó el mismo efecto de reducción de dichos valores en equilibrio con el contenido de cera. En la figura 4.18 se muestran los valores obtenidos para las diferentes mezclas. La reducción en este caso resultó ser de unos 9°C de la temperatura de fusión en equilibrio del polietileno con respecto a la mezcla con mayor contenido de cera mientras que en el caso de los valores dinámicos se obtuvo una reducción de 11°C en el mismo caso.



**Figura 4.17.-** Curvas de Hoffmann-Weeks para el cálculo experimental de la temperatura de fusión en equilibrio de: (a) HDPE; (b) mezcla 95/5 HDPE/PW y (c) mezcla 60/40 HDPE/PW



**Figura 4.18.-** Variación de la temperatura de fusión en equilibrio ( $T_m^0$ ) de las mezclas con el contenido de cera.

En la tabla 4.6 se muestran los valores de  $\chi_{12}$  para las mezclas HDPE/PW. Se puede ver que no hay una variación apreciable del valor  $\chi_{12}$ , sólo en las mezclas de menor contenido de cera podría hablarse de valores ligeramente superiores a los obtenidos en el resto de las mezclas. Por otro lado se observa que en todas las mezclas dicho parámetro es negativo.

**Tabla 4.6.-** Valores del parámetro de interacción de Flory ( $\chi_{12}$ ) de las mezclas HDPE/PW

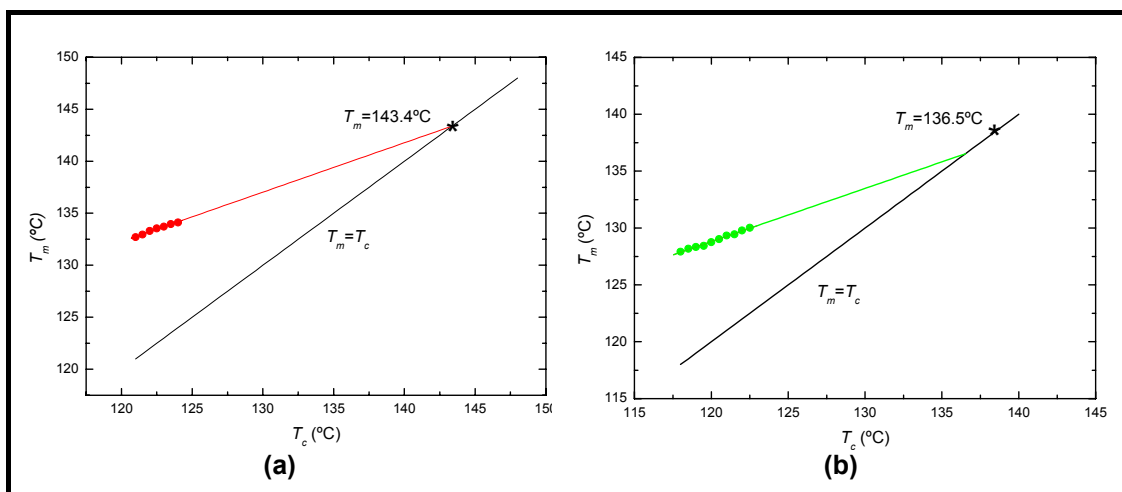
HDPE/PW	95/5	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60
$\chi_{12}$	-0.09	-0.11	-0.04	-0.04	-0.04	-0.04	-0.07

Del mismo modo se calcularon los valores de temperaturas de fusión en el equilibrio para las mezclas HDPE/FT (figura 4.19). Con estos valores se calculó el parámetro de interacción de Flory para todas las mezclas (tabla 4.7). Igualmente se observó poca variación de unos con respecto a otros. Adicionalmente todos los valores son negativos lo que indica la miscibilidad de los sistemas en el estado fundido.

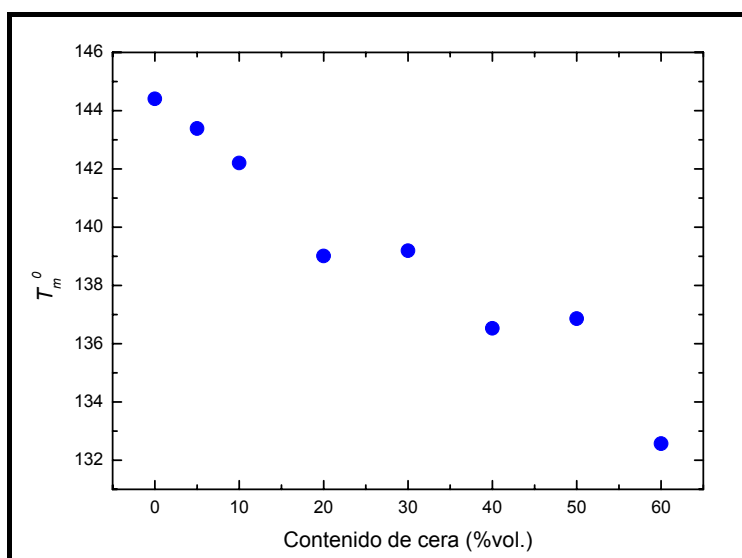
En la figura 4.20 se puede ver el efecto diluyente de la cera FT sobre el polietileno observando la variación de los valores de  $T_m^0$  con el contenido de cera.

**Tabla 4.7.-** Valores del parámetro de interacción de Flory ( $\chi_{12}$ ) de las mezclas HDPE/PW

HDPE/FT	95/5	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60
$\chi_{12}$	-0.06	-0.06	-0.08	-0.02	-0.06	-0.04	-0.06



**Figura 4.19.-**Curvas de Hoffmann-Weeks para el cálculo experimental de la temperatura de fusión en equilibrio de: (a) mezcla 95/5 HDPE/FT y (c) mezcla 60/40 HDPE/FT.



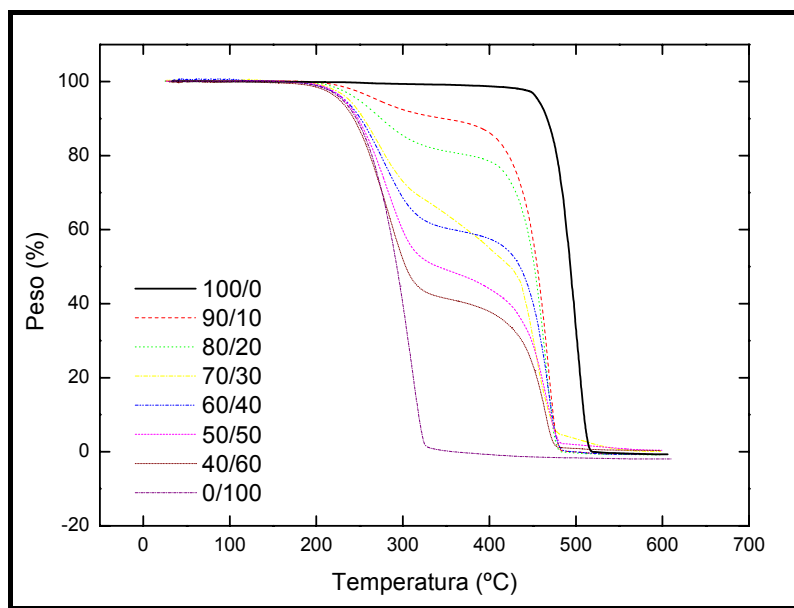
**Figura 4.20.-**Variación de la temperatura de fusión en equilibrio ( $T_m^0$ ) de las mezclas HDPE/FT con el contenido de cera.

Si se comparan ambos sistemas, no se observan diferencias apreciables en los valores de  $\chi_{12}$  lo que indica que ambos sistemas forman disoluciones termodinámicamente estables en el estado fundido siendo la miscibilidad muy similar. Esto puede deberse a que las fortalezas de las interacciones depende, entre otras cosas, de la naturaleza química de los componentes de la mezcla. En ambos sistemas el componente de menor peso molecular es una cera con estructura química similar entre ellas y a su vez similar a la del polímero, sólo difieren en pesos moleculares por lo que la puede haber el mismo grado de interacción en ambos tipos de mezcla.

### **d) Análisis Termogravimétrico (TGA)**

Una de las etapas críticas en el moldeo por inyección de polvos es la eliminación del ligante por lo que el ligante se debe elegir tal que minimice los posibles defectos y permita su rápida eliminación. Como se mencionó, el ligante suele ser multicomponente. Durante las etapas iniciales de la eliminación uno de los componentes se elimina dejando una estructura de poros abiertos. El ligante remanente mantiene las partículas unidas y retiene la forma de la pieza durante esta primera fase de la eliminación. Subsiguientemente, tras un nuevo calentamiento el resto del ligante se elimina a través de los poros y lo ideal es que no se genere una excesiva presión de vapor interna que pueda generar defectos en la pieza.

Para determinar el comportamiento frente la descomposición de las mezclas se realizó un análisis termogravimétrico de éstas y sus componentes. La figura 4.21 muestra la pérdida de peso frente a la temperatura de mezclas con distintas composiciones de HDPE/PW. En primer lugar se puede observar que el HDPE se descompone a partir de 450°C en una sola etapa y finaliza su descomposición a los 550°C aproximadamente. Por otro lado, la parafina también se descompone en una sola etapa pero a menores temperaturas y en un intervalo más amplio ya que empieza a perder peso a partir de los 200°C y finaliza a los 350°C. Las mezclas HDPE/PW exhiben un comportamiento distinto al de los dos componentes puros. La degradación se produce en dos etapas y en un intervalo de temperaturas más amplio. El primer tramo corresponde a la degradación y descomposición de la PW mientras que el segundo es atribuido a la descomposición del HDPE.

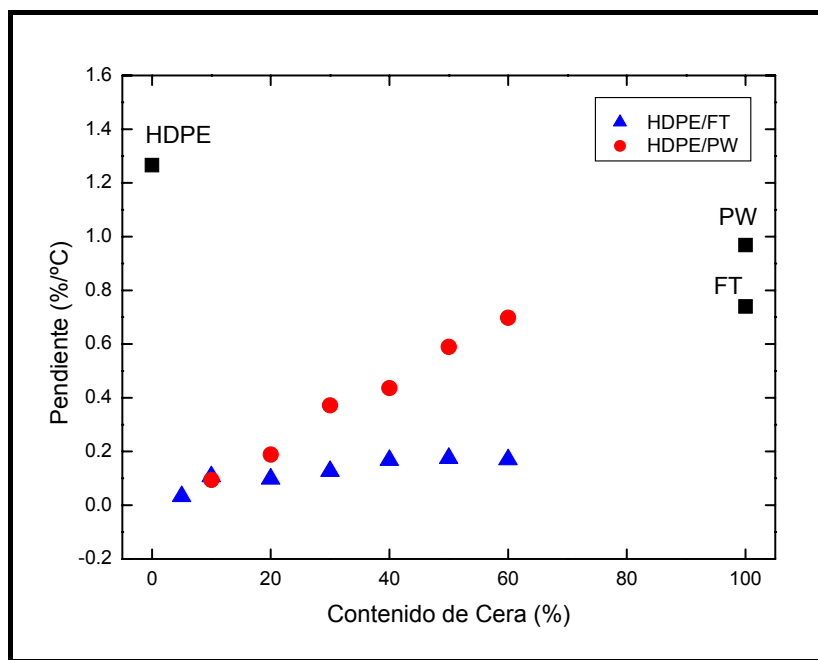


**Figura 4.21.**-Curvas TGA del HDPE, PW y de mezclas HDPE/PW con diferentes proporciones

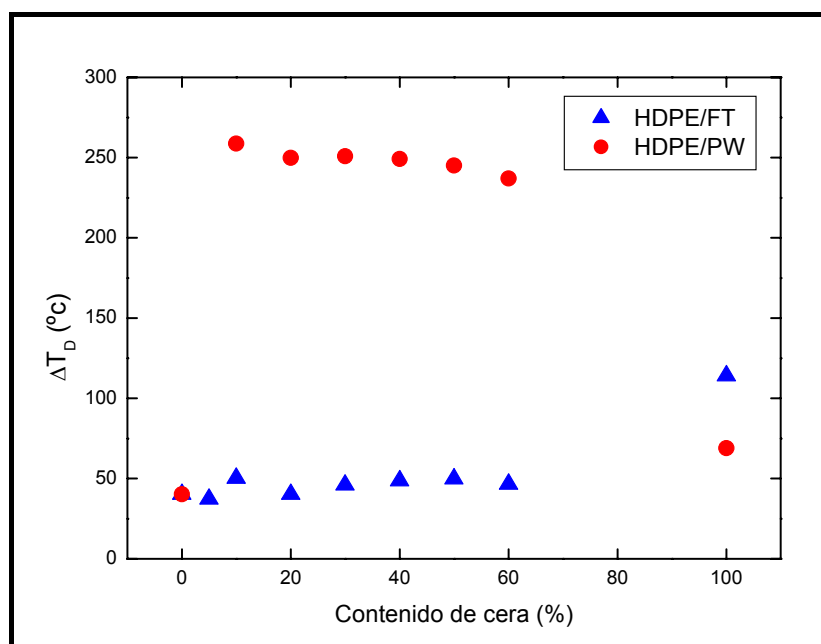
En la figura 4.22 se representan las pendientes de la primera etapa de la descomposición de las diferentes mezclas. Se observa que la pendiente del termograma correspondiente al HDPE puro es más acusada lo que revela una descomposición más brusca que en el caso de la parafina. Al añadir cera al polietileno la pendiente de la curva en la zona correspondiente a la primera etapa de la descomposición disminuye con respecto a ambos componentes puros y, aunque la pendiente aumenta a medida que aumenta el contenido de cera, ésta nunca llega a ser mayor que la pendiente de los componentes puros lo que es positivo desde el punto de vista de la eliminación ya que una eliminación gradual evita la formación de defectos en las piezas.

Si se analizan los intervalos de descomposición de las mezclas ( $\Delta T_d$ ) con diferentes contenidos de parafina calculados a partir de la diferencia entre la temperatura inicio de descomposición ( $T_{ons}$ ) y fin de descomposición ( $T_{off}$ ) (figura 4.23 y tabla 4.8) se confirma que el intervalo de eliminación de cualquiera de las mezclas es mayor que el de los componentes puros lo que está de acuerdo con el comportamiento observado en la curva 4.22 ya que, aunque el intervalo de eliminación es mayor al añadir cera al polietileno, éste empieza a disminuir ligeramente al añadir nuevas cantidades pero siempre es superior al de los componentes puros.





**Figura 4.22.-** Influencia del contenido de cera en la pendiente de la curva de descomposición de las mezclas HDPE/PW y HDPE/FT (tomadas de la primera etapa de descomposición).

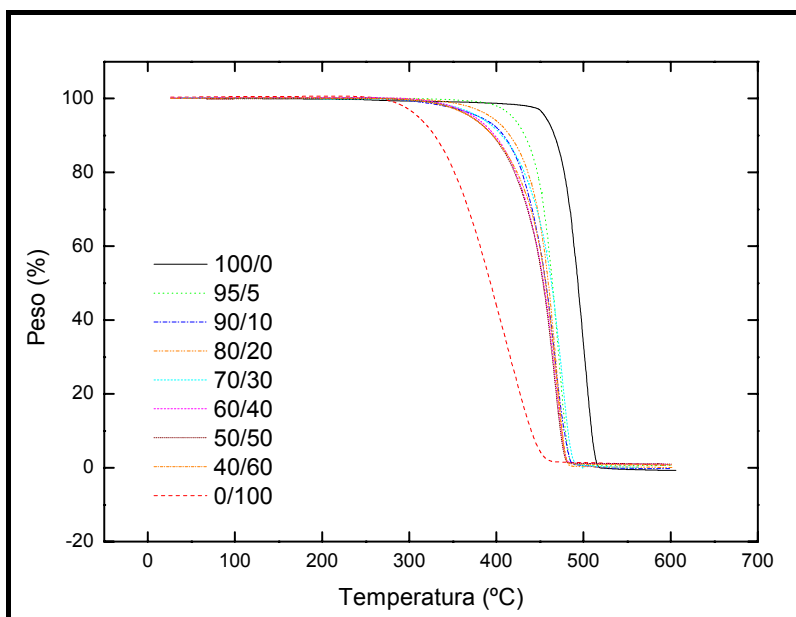


**Figura 4.23.-**Intervalos de descomposición ( $\Delta T_d$ ) de mezclas HDPE/PW y HDPE/FT

**Tabla 4.8.-** Temperaturas de inicio de la descomposición ( $T_{ons}$ ), fin de la descomposición ( $T_{off}$ ) e intervalo de eliminación de mezclas HDPE/PW

Contenido de cera	$T_{ons}$ (°C)	$T_{off}$ (°C)	$\Delta T_{des}$ (°C)
0	473.73	513.95	40.22
10	220.62	479.39	258.77
20	226.97	476.76	249.79
30	227.76	478.57	250.81
40	229.82	479.01	249.19
50	234.13	479.16	245.03
60	235.59	472.69	237.10
100	255.66	324.54	68.88

En cuanto a las mezclas HDPE/FT el comportamiento observado en la descomposición (figura 4.24) fue similar al observado en el sistema HDPE/PW en cuanto que la temperatura inicio de descomposición se desplaza a menores temperaturas con el incremento del contenido de cera con respecto al polietileno puro. Sin embargo la descomposición de los componentes y de sus mezclas ocurre en una sola etapa.



**Figura 4.24:** Curvas TGA del HDPE, FT y de mezclas HDPE/FT con diferentes proporciones.

En la figura 4.22 se representa la variación de la pendiente de la curva de descomposición para mezclas HDPE/FT. Se puede notar el efecto positivo de mezclar los componentes ya que las pendientes de las curvas de descomposición son inferiores a las de los componentes puros. Sin embargo no se aprecian variaciones notables entre ellas. Por otro lado, los intervalos de eliminación (figura 4.23 y tabla 4.9) no se modifican notablemente con respecto a los intervalos de eliminación del HDPE pero sí con respecto a los de la cera, siendo menores los intervalos de eliminación de las mezclas.

Si se comparan las pendientes de la primera etapa de eliminación de los termogramas correspondientes a ambos tipos de mezclas, se puede ver que para bajos contenidos de cera las pendientes no difieren apreciablemente, sin embargo para mezclas ricas en cera las pendientes de las mezclas HDPE/PW son superiores a las mezclas HDPE/FT. Por otro lado, los intervalos de eliminación (figura 4.23) de las mezclas con PW son más amplios que para las mezclas con FT lo que pudiera resultar una ventaja durante el proceso de eliminación del ligante.

**Tabla 4.9.-**Temperaturas de inicio de la descomposición ( $T_{ons}$ ), fin de la descomposición ( $T_{off}$ ) e intervalo de eliminación de mezclas HDPE/FT

Contenido de cera	$T_{ons}$ (°C)	$T_{off}$ (°C)	$\Delta T_{des}$ (°C)
0	473.73	513.95	40.22
5	445.65	482.9	37.25
10	431.53	481.74	50.21
20	439.11	479.22	40.11
30	440.45	486.39	45.94
40	430.08	478.71	48.63
50	427.73	477.54	49.81
60	433.66	480.12	46.46
100	333.51	447.6	114.09

Las diferencias encontradas en los dos sistemas tienen que ver con el peso molecular y la arquitectura molecular. La descomposición de la parafina, al poseer ésta un menor peso molecular y mayores ramificaciones que dan lugar a mayor cantidad de carbonos terciarios más reactivos, ocurre a menores temperaturas que la cera Fischer Tropsch y el HDPE que poseen mayor peso molecular y son más lineales.

Adicionalmente el hecho de que el sistema HDPE/PW se descomponga en dos etapas y a temperaturas intermedias entre los componentes pudiera indicar una cierta miscibilidad. Sin embargo la transición de una etapa a otra (o la ubicación de la “meseta”) ocurre donde se esperaría de acuerdo a la composición de la mezcla lo que indica que cada componente se elimina por separado. Por otro lado el sistema HDPE/FT se descompone en una etapa y a temperaturas intermedias entre las de los componentes puros. Esto pudiera atribuirse a una cierta miscibilidad o a la similitud de pesos moleculares de ambos componentes.

El estudio realizado lleva a considerar el sistema HDPE/PW como el más idóneo para desarrollar el proceso PIM ya que su descomposición ocurre en dos etapas y en un intervalo más amplio de temperaturas lo que resulta positivo de cara a la eliminación del ligante.

#### 4.1.3. CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DEL SISTEMA LIGANTE

El flujo de un polímero fundido dentro de la cavidad de un molde está gobernado por su comportamiento reológico. Para poder predecir el comportamiento de las mezclas durante el proceso de inyección se caracterizaron reológicamente los componentes del sistema ligante y sus mezclas: el HDPE, la cera parafina y el ácido esteárico.

##### a) Polietileno de alta densidad (HDPE)

En la figura 4.25 se muestra la variación de la viscosidad con la velocidad de deformación (curva de viscosidad) del polímero a diferentes temperaturas. Se observa que a bajas velocidades de cizalla hay pocas variaciones de la viscosidad con la velocidad de deformación. A partir de aproximadamente  $100 \text{ s}^{-1}$  la viscosidad disminuye a medida que aumenta la velocidad obedeciendo a un comportamiento pseudoplástico típico en polímeros fundidos<sup>17</sup>.

El esquema de comportamiento puede interpretarse en función de las fuerzas moleculares implicadas<sup>18</sup>. La viscosidad de un fluido refleja el rozamiento entre sus cadenas. A bajas velocidades lo que ocurre es que las cadenas tienen tiempo de modificar y deshacer los enmarañamientos moleculares y el flujo no altera significativamente su estructura. A medida que aumenta la velocidad, la estructura del fluido se está modificando de alguna forma, las cadenas moleculares ya no tienen tiempo suficiente para organizarse de nuevo y la maraña más deshecha fluye oponiendo menos resistencia y disminuyendo su viscosidad. Si el ensayo se pudiera realizar aún a velocidades mayores probablemente se observaría nuevamente una zona de baja dependencia de la viscosidad con la velocidad o un comportamiento newtoniano producto de una modificación sustancial del flujo en el que las cadenas fluirían como eslabones aislados o incluso, debido a las elevadas tensiones las cadenas se fragmentarían produciendo la degradación del polímero.

Otro hecho característico que se observa en la figura 4.25 es la disminución de la viscosidad a medida que aumenta la temperatura. El polímero consta de largas cadenas constituidas por átomos de carbono unidos mediante fuertes enlaces covalentes mientras que las cadenas permanecen unidas mediante enlaces débiles del tipo Van der Waals. Cuando la temperatura aumenta estos últimos enlaces se debilitan aumentando las distancias intermoleculares, esto produce una menor restricción al flujo ocasionando una disminución de la viscosidad<sup>19</sup>.

En la figura 4.26 se ha representado el logaritmo del esfuerzo frente al logaritmo de la velocidad de deformación para obtener el índice de flujo de la ley de potencias,  $n$ , de la pendiente de dicha curva. El ajuste se debe hacer en la zona donde la dependencia sea lineal que en el caso del presente estudio corresponde al intervalo de velocidades de cizalla comprendido entre 100 y 2000  $\text{s}^{-1}$ .

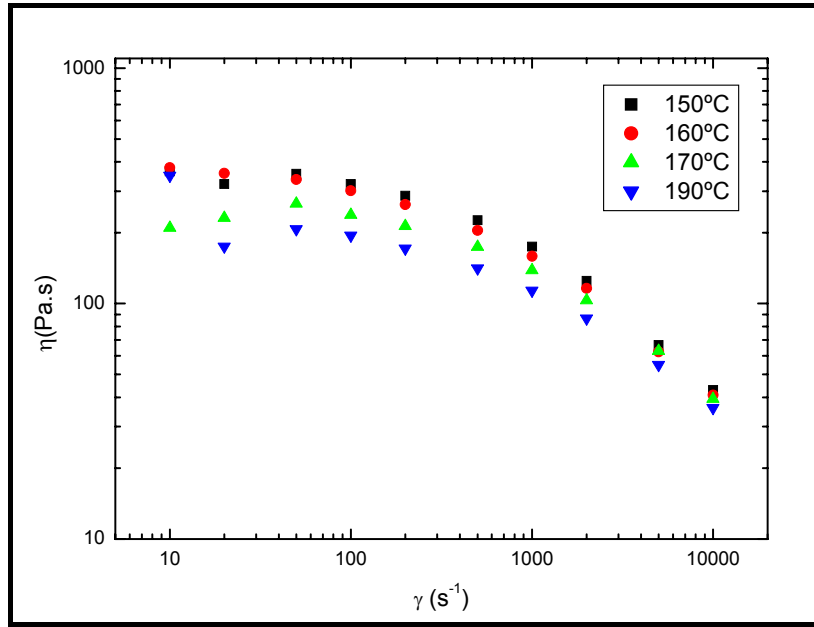


Figura 4.25.-Curvas de viscosidad del HDPE a diferentes temperaturas

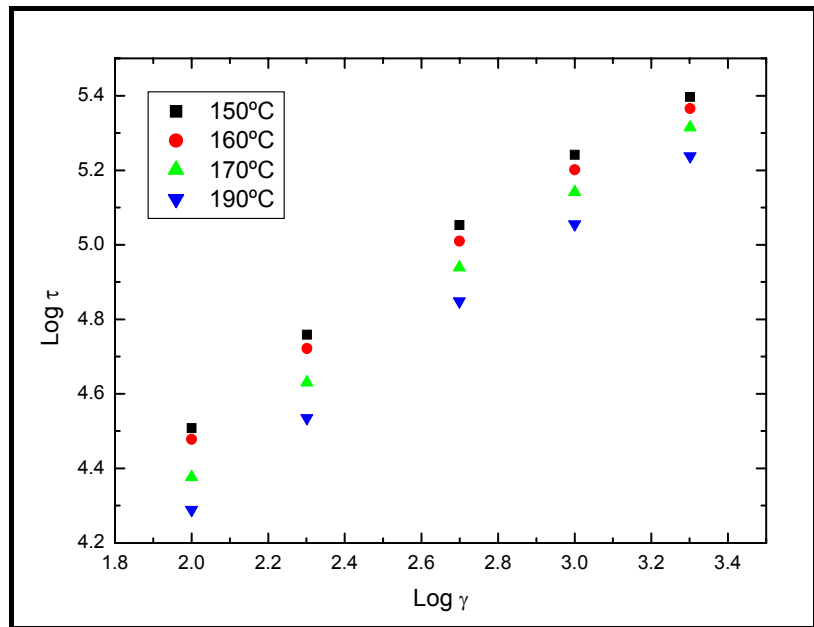


Figura 4.26-Curvas de flujo del HDPE a diferentes temperaturas

En la tabla 4.10 se muestran los valores del índice  $n$  a diferentes temperaturas y el respectivo coeficiente de regresión lineal reflejando la bondad del ajuste. El valor de  $n$  refleja el carácter pseudoplástico de un material fundido, a menor valor mayor carácter pseudoplástico. A medida que aumenta la temperatura hay un aumento del valor de  $n$  y por tanto una disminución del carácter pseudoplástico del polímero. Sin embargo, estas variaciones se puede considerar que se encuentran dentro del error experimental por lo que no se puede concluir que haya una variación importante de este parámetro con la temperatura.

**Tabla 4.10.**-Índice de flujo de la ley de potencias ( $n$ ) del HDPE a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	$n$	$R$
150	0.69	0.9963
160	0.68	0.9976
170	0.72	0.9976
190	0.73	0.9984

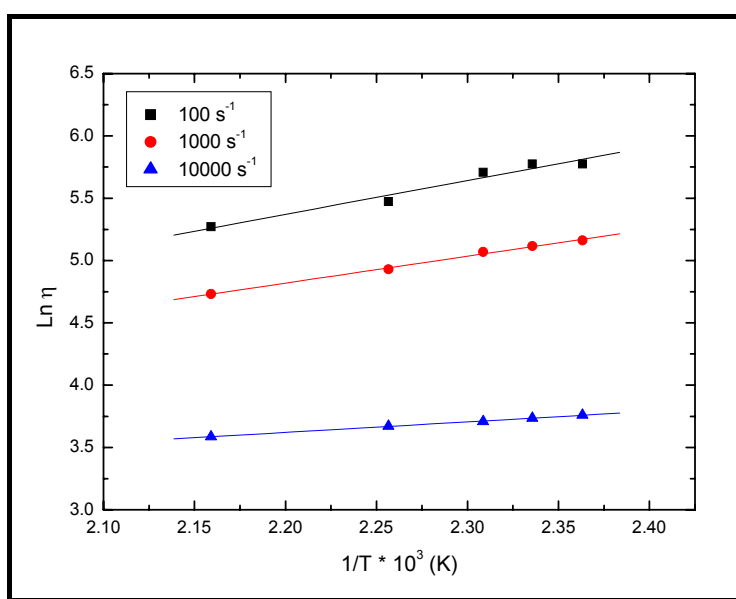
La dependencia de la viscosidad con la temperatura del polímero se ha calculado según una ecuación de tipo Arrhenius (sección 3.2.1.3). El comportamiento tipo Arrhenius lo justifica la teoría de Eyring o teoría de flujo activado. Según esta teoría, la energía de activación ( $E_a$ ) se interpreta como la energía necesaria para crear un hueco de volumen libre lo suficientemente grande como para que una parte de la cadena polimérica pueda saltar a él durante el flujo. Es decir, para que un segmento de macromolécula se pueda desplazar, es necesario que haya un hueco libre en sus proximidades. Al aumentar la temperatura ocurre una dilatación del polímero, por tanto hay un aumento del volumen libre y la viscosidad disminuye. La ecuación de tipo Arrhenius se cumple bastante bien para polímeros semicristalinos a temperaturas por encima de su  $T_m$ .<sup>8</sup>

En la tabla 4.11 se muestran los valores obtenidos a diferentes velocidades de cizalla y la figura 4.27 muestra las curvas experimentales y los correspondientes ajustes que condujeron a dichos valores.

Se puede ver que a medida que aumenta la velocidad de cizalla disminuye la dependencia de la viscosidad con la temperatura reflejado en un menor valor de  $E_a$ .

Esto es debido a que a altas velocidades prevalece el efecto de la cizalla sobre el de la temperatura.

La viscosidad es una medida de la fricción interna del fluido, esto es, la resistencia a la deformación. Las propiedades de flujo viscoso van a estar determinadas principalmente por dos factores: el volumen libre dentro de la masa polimérica y el grado de enmarañamiento de las macromoléculas. Por lo que la viscosidad para un fluido no newtoniano depende de la presión, la temperatura y la velocidad de cizalla. Los efectos de la temperatura pueden explicarse en términos de variaciones del volumen libre.



**Figura 4.27.**-Dependencia de la viscosidad del HDPE con la temperatura a distintas velocidades de cizalla.

**Tabla 4.11.**-Valores de la energía de activación ( $E_a$ ) a diferentes velocidades de cizalla ( $\gamma$ ) y coeficiente de regresión lineal (R)

$\gamma \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$E_a \text{ (kJ/mol)}$	R
<b>100</b>	22.49	0.9811
<b>1000</b>	17.90	0.9981
<b>10000</b>	6.99	0.9993



A bajas velocidades las cadenas se encuentran enmarañadas porque la velocidad no es capaz de afectar significativamente la estructura del flujo como se comentó anteriormente por lo que la temperatura es un factor importante que puede contribuir a incrementar las distancias intermoleculares creando esos “huecos” o volumen libre necesarios produciendo una disminución del rozamiento, es decir, hay una mayor dependencia de la viscosidad con la temperatura o mayor valor de  $E_a$ .

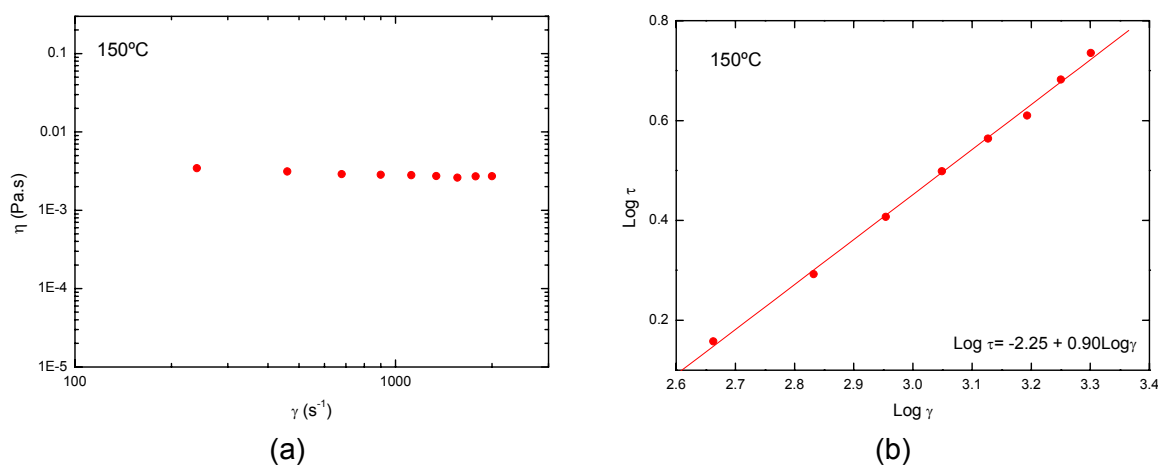
A altas velocidades, por ejemplo, a  $10.000\text{s}^{-1}$  en el que la  $E_a$  fue de  $6.99\text{ KJ/mol}$  la velocidad ha alterado la estructura del flujo y los enmarañamientos se han reducido oponiendo una menor resistencia al flujo por lo que el efecto que se podría lograr con la temperatura de disminuir el rozamiento y mejorar el flujo ya se ha logrado con la velocidad de cizalla, esto pudo hacer que la dependencia de la viscosidad con la temperatura haya disminuido a altas velocidades<sup>20</sup>.

#### b) Cera Parafina

Las figuras 4.28a y 4.28b muestran las curvas de viscosidad y flujo respectivamente de la cera parafina empleada en el estudio. Este estudio se ha hecho en un reómetro cono-placa a diferencia del resto de las mezclas.

Se observa que la viscosidad de la cera no varía con la velocidad de cizalla obedeciendo a un comportamiento newtoniano.

De la curva de flujo se hizo el ajuste a la ley de potencias de Oswald de Waele para obtener el índice  $n$ . El valor obtenido fue de 0.90, la cercanía a la unidad confirma su comportamiento newtoniano.



**Figura 4.28.-Curvas de (a) viscosidad y (b) de flujo de la parafina obtenidas a  $150^\circ\text{C}$**

c) Mezclas HDPE/PW

Durante la preparación del “feedstock” la adición del polvo al sistema ligante elevará la viscosidad unas 10-10.000 veces por lo que se recomienda que la viscosidad del ligante puro esté entre 10-100 Pa.s<sup>21</sup>. Por esto el polietileno sólo, pese a ser ampliamente empleado en moldeo por inyección de plásticos, no podría emplearse en PIM ya que la adición del polvo aumentaría su viscosidad drásticamente haciendo la mezcla reológicamente no viable para el proceso.

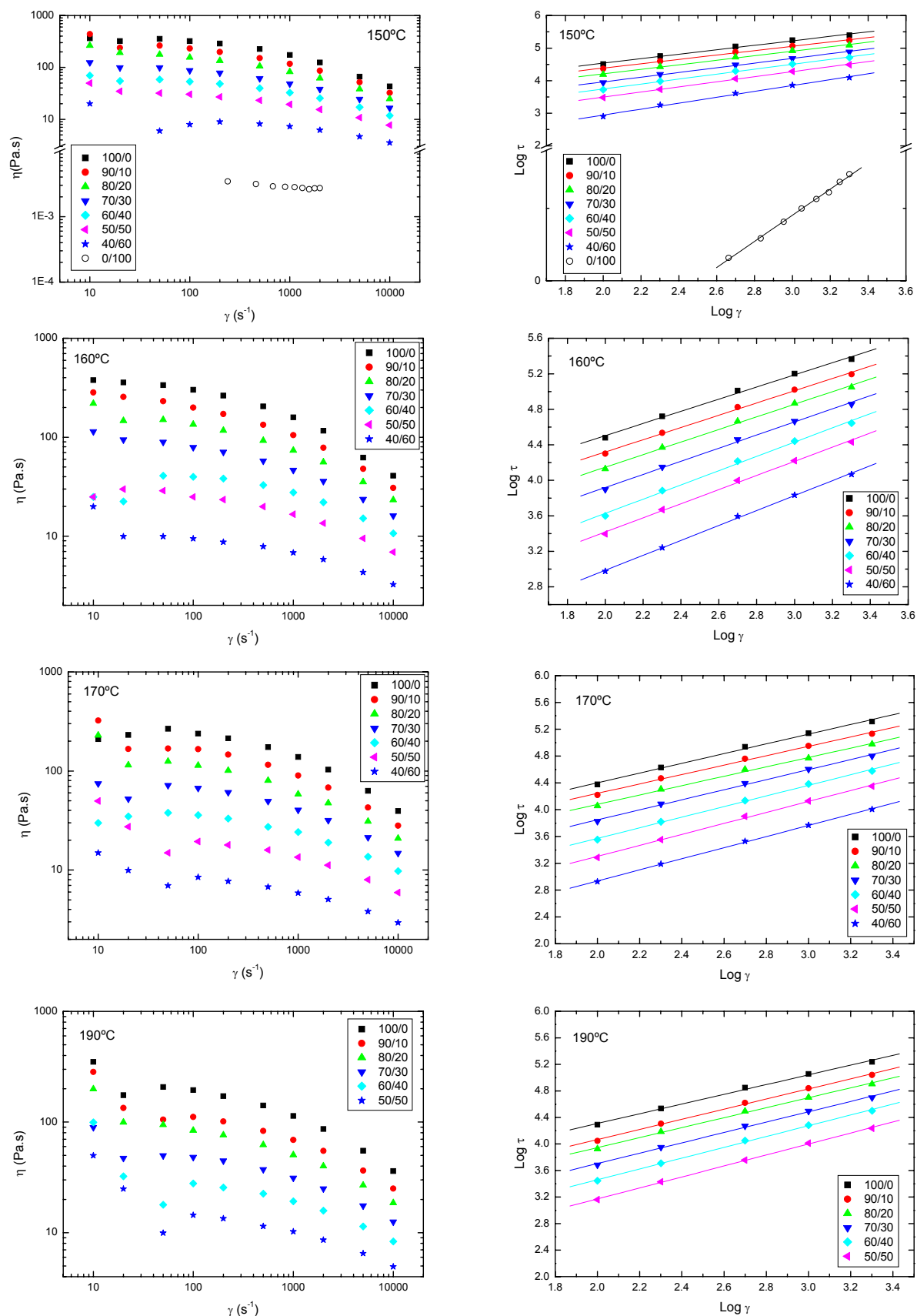
Por otro lado, los sistemas basados únicamente en ceras poseen bajas viscosidades en los intervalos de velocidades de cizalla empleados en PIM, bajas temperaturas de fusión, buena mojabilidad, corta longitud de cadena molecular disminuyendo la orientación y funden con menor cambio en volumen que los polímeros. Sin embargo, los sistemas basados en ceras presentan dificultades en la etapa de eliminación requiriendo velocidades de calentamiento muy lentas debido en parte a su estrecho intervalo de temperaturas de fusión. Durante la etapa de inyección puede haber un llenado desigual del molde y separación o aglomeración del polvo<sup>22,23</sup>.

Por las razones antes expuestas, los sistemas ligantes empleados en PIM están compuestos por al menos dos componentes con estructura química diferente.

De acuerdo a este razonamiento, se estudió el comportamiento reológico del polietileno tras la adición de cantidades variables de cera. En la figura 4.29 se pueden ver las curvas de viscosidad y de flujo a diferentes temperaturas de las mezclas y los componentes puros.

Como se ha visto, mientras el polietileno puro muestra un comportamiento pseudoplástico en el que la viscosidad disminuye con la velocidad de deformación, la parafina exhibe un comportamiento newtoniano en el que la viscosidad permanece constante con la velocidad de cizalla.

Cuando se añade la parafina al polietileno la viscosidad disminuye. En estudios previos mediante calorimetría diferencial de barrido se ha visto que existen interacciones en estado fundido entre el polietileno y la parafina la cual actúa como disolvente del polímero. En pocas palabras, la parafina es un plastificante del polietileno en el que las moléculas de ésta actúan aumentando el espacio entre las cadenas de polímero por lo que se requiere una menor energía para la rotación de enlaces y desplazamientos de cadena habiendo una menor fricción y por ende disminuyendo la viscosidad con el contenido de cera<sup>23,24</sup> como se observa en la figura 4.29.



**Figura 4.29.-**Curvas de viscosidad y de flujo de las mezclas HDPE/PW a diferentes temperaturas.

Por otro lado, la tabla 4.12 muestra los valores del exponente  $n$  de la ley de potencias para las diferentes mezclas. Se observa que a medida que aumenta el contenido de cera el exponente  $n$  aumenta acercándose al valor de la parafina pura, es decir, disminuyendo el carácter pseudoplástico para aproximarse al newtoniano. La presencia de la cera hace que haya una mayor proporcionalidad entre la velocidad de cizalla y el esfuerzo. Al haber mayor cantidad de cera, que actúa como plastificante, la fricción entre las cadenas disminuye y la respuesta ante la velocidad de cizalla impuesta es más inmediata disminuyendo el carácter pseudoplástico.

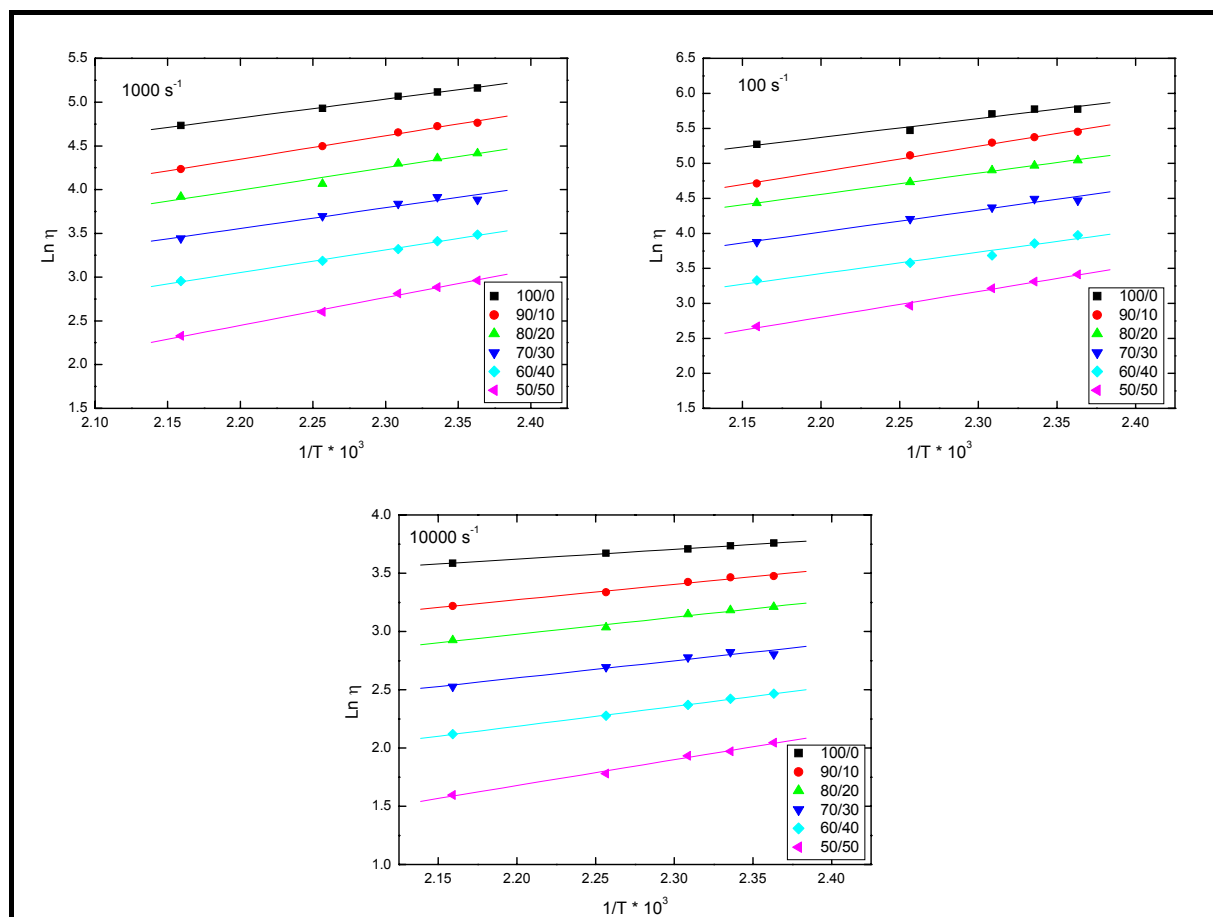
Con la temperatura, la variación del exponente  $n$  es menos significativa.

**Tabla 4.12.**-Valores del índice de flujo de la ley de potencias ( $n$ ) y coeficientes de regresión lineal ( $R$ ) a diferentes temperaturas de las mezclas HDPE/PW.

T (°C)	150		160		170		190	
HDPE/PW	$n$	$R$	$n$	$R$	$n$	$R$	$n$	$R$
100/0	0.69	0.9963	0.68	0.9976	0.72	0.9976	0.73	0.9984
90/10	0.67	0.9983	0.69	0.9985	0.70	0.9981	0.76	0.9990
80/20	0.70	0.9983	0.71	0.9986	0.70	0.9979	0.75	0.9988
70/30	0.72	0.9988	0.74	0.9986	0.75	0.9988	0.78	0.9988
60/40	0.76	0.9987	0.80	0.9982	0.79	0.9990	0.81	0.9992
50/50	0.78	0.9991	0.80	0.9988	0.82	0.9991	0.83	0.9996
40/60	0.91	0.9971	0.84	0.9995	0.83	0.9997	*	*
0/100	0.90	0.9989	-	-	-	-	-	-

\*los valores de las mezclas 40/60 no se reflejan a 190°C ya que la viscosidad era muy baja y el equipo no fue capaz de detectar las bajas presiones ejercidas con a las condiciones establecidas.

Nuevamente la dependencia de la viscosidad con la temperatura se describió mediante una ecuación del tipo Arrhenius al igual que con el polietileno. En la figura 4.30 se pueden ver las curvas y su respectivo ajuste a la ecuación y en la tabla 4.13 se pueden apreciar los valores obtenidos. Es importante destacar que las mezclas 40/60 parecían no ajustarse bien a la ecuación de tipo Arrhenius ya que los valores del coeficiente de regresión lineal se alejaban mucho de la unidad por lo que no se calculó la  $E_a$  para estas mezclas.



**Figura 4.30.-**Dependencia de la viscosidad de las mezclas HDPE/PW con la temperatura según comportamiento tipo Arrhenius a distintas velocidades de cizalla.

**Tabla 4.13.-** Valores de Energías de activación ( $E_a$ ) a diferentes velocidades de cizalla para las mezclas estudiadas.

$\gamma \text{ (s}^{-1}\text{)}$	100		1000		10000	
	$E_a$ (kJ/mol)	R	$E_a$ (kJ/mol)	R	$E_a$ (kJ/mol)	R
HDPE/PW						
100/0	22.49	0.9811	17.90	0.9981	6.99	0.9993
90/10	30.30	0.9970	22.23	0.9977	11.00	0.9946
80/20	25.15	0.9995	21.25	0.9798	12.16	0.9930
70/30	25.96	0.9875	19.66	0.9804	12.23	0.9792
60/40	25.46	0.98147	21.61	0.9983	14.20	0.9994
50/50	30.74	0.9963	26.43	0.9977	18.39	0.9966
40/60	-	-	-	-	-	-
0/100	4.4*					

\* R. M. German, "Powder Injection Molding". MPIF, Princeton, NJ, USA, (1990)

Se observa que la menor dependencia de la viscosidad con la temperatura la muestra el polietileno puro. A continuación, aunque no hay una tendencia específica en el comportamiento de la energía con el contenido de cera, lo que sí se mantiene en todos los casos es que las mayores  $E_a$  se presentan para las mezclas con mayor y menor contenido de cera. Esto resulta curioso si se tiene en cuenta que la energía de activación de la cera parafina pura es de 4.4 KJ/mol<sup>22</sup>. Por lo que se esperaría que al aumentar el contenido de cera la dependencia de la viscosidad con la temperatura disminuyera.

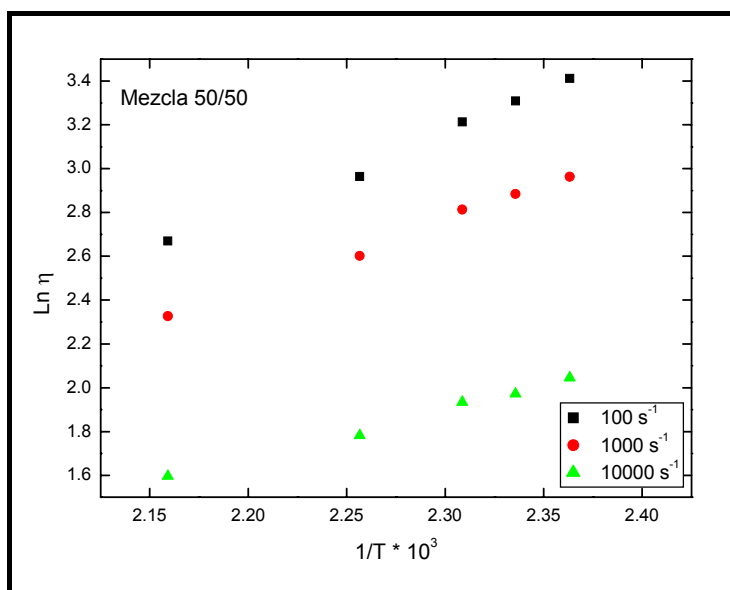
El comportamiento descrito podría explicarse si se tiene en cuenta nuevamente que las propiedades del flujo viscoso vienen determinadas principalmente por el grado de enmarañamiento y el volumen libre. Teniendo en cuenta que la energía de activación tiene que ver con la creación de huecos o espacios libres en los que pueda saltar una cadena. Para el polímero puro la creación de estos espacios libres en el estado fundido es más difícil por poseer un alto peso molecular, esto hace que las cadenas permanezcan enmarañadas y con el incremento de temperatura el volumen libre puede aumentar pero existen las restricciones que impone el alto grado de enmarañamiento molecular por lo que la dependencia de la viscosidad con la temperatura es menos marcada.

Al incrementarse el contenido de cera que actúa como plastificante, y que es un elemento espaciador entre las moléculas de polímero<sup>24</sup>, estos huecos o éste volumen libre se crea con mayor facilidad por haber mayor movilidad molecular por lo que el efecto de la temperatura es más marcado al no haber tantas restricciones en los movimientos moleculares como en el polímero puro. Esto hace que una pequeña variación en temperatura produzca modificaciones mayores en la viscosidad que en el caso del polietileno solo.

En el caso de la parafina pura, la baja dependencia de la viscosidad con la temperatura puede deberse a que las cadenas son mucho más cortas y no hay los enmarañamientos moleculares presentes en los compuestos de mayor peso molecular como los polímeros. Esto hace que la movilidad molecular no posea mayores restricciones por lo que los cambios en temperatura no tienen un efecto marcado en la viscosidad.

En la figura 4.31 se pueden ver las curvas a diferentes velocidades de cizalla para la mezcla 50/50. El comportamiento es similar al obtenido para el polietileno puro en el que al aumentar la velocidad de cizalla disminuye la dependencia de la viscosidad con la temperatura. Existen dos factores que pueden afectar la viscosidad:

temperatura y efecto de la cizalla. A altas velocidades prevalece el efecto de la cizalla sobre el de la temperatura por lo que la  $E_a$  es menor.



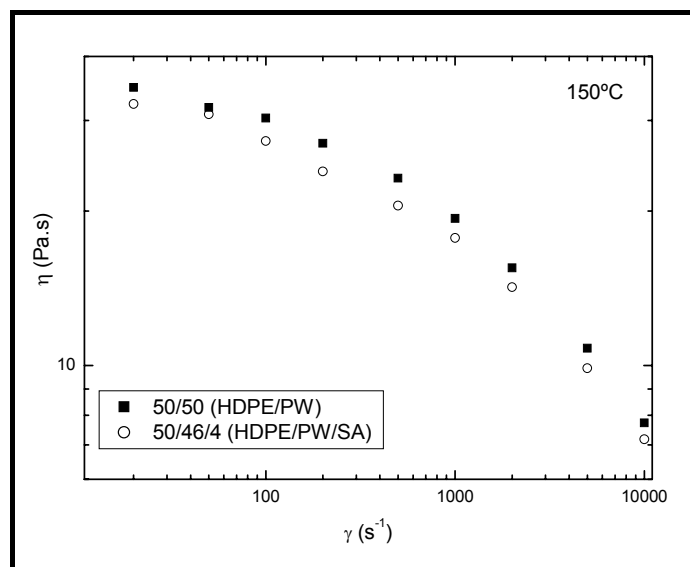
**Figura 4.31.**-Evolución de la viscosidad con la temperatura de la mezcla 50/50 HDPE/PW a diferentes velocidades de cizalla.

Si se analizan las mezclas con composiciones extremas, es decir, las de menor y mayor contenido de cera se puede decir, con respecto a las primeras que la viscosidad es muy alta y la futura adición del polvo de alúmina para la preparación del “feedstock” producirá un aumento excesivo de la viscosidad y limitará la carga cerámica en las mezclas produciendo piezas sinterizadas con propiedades pobres. Por otro lado, los sistemas ligantes basados en cera frecuentemente exhiben una separación polvo-ligante durante las altas velocidades de cizalla alcanzadas en el proceso, además existe un alto riesgo de distorsión en la etapa de debinding<sup>25</sup>. Consecuentemente se piensa que la mezcla 50/50 HDPE/PW es la óptima para desarrollar el proceso ya que posee una viscosidad adecuada sin riesgos de presentar los efectos negativos mencionados. Adicionalmente, la caracterización térmica de esta mezcla mediante termogravimetría demostró que su descomposición es gradual y en dos etapas lo que favorecerá la etapa de eliminación.

d) Sistema Ligante Óptimo

El efecto de añadir pequeñas cantidades de agentes de acoplamiento a un sistema ligante mejora la interacción entre los componentes de la mezcla además de tener un efecto lubricante, mejora la interacción del polvo con la matriz orgánica facilitando la dispersión de éste y permite la adición de mayores cargas<sup>26</sup>. A continuación, basado en estudios previos<sup>27</sup> y tal como se explicó en el apartado 3.2.1.1 se estudió el efecto de sustituir un 4% de parafina por ácido esteárico en las propiedades reológicas del sistema ligante. El SA es un compuesto de bajo peso molecular que mejora la interacción entre el polvo y el ligante ya que posee un grupo funcional polar que se adhiere a la superficie de la partícula de polvo y otro extremo apolar que permite la interacción con el sistema ligante orgánico de naturaleza apolar. Esto evita que pueda ocurrir una separación polvo-ligante con las altas velocidades de cizalla que se alcanzan durante el proceso de inyección. Además el SA mejora la dispersión del polvo en la matriz orgánica y disminuye la viscosidad de las mezclas permitiendo incrementar la carga cerámica en el “feedstock”. También hay que añadir que actúa como lubricante disminuyendo la fricción de la mezcla con el equipo reduciendo el desgaste<sup>26</sup>.

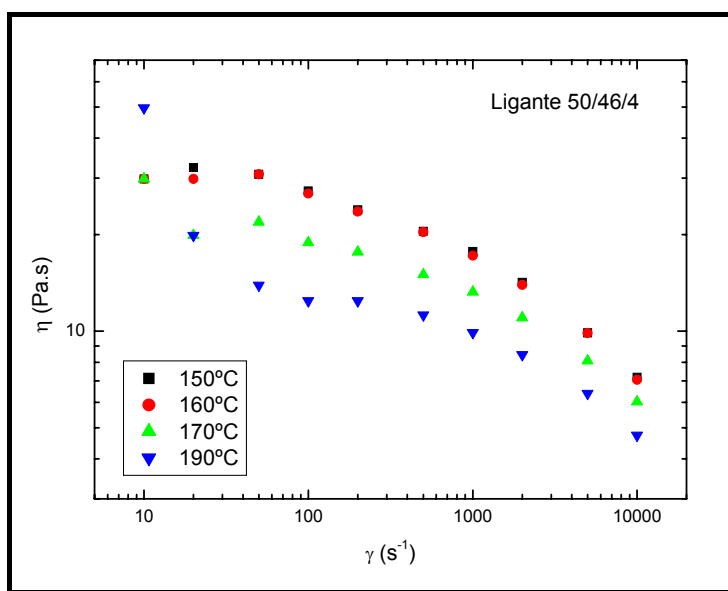
En la figura 4.32 se puede ver el efecto que tiene sobre la viscosidad. El ácido esteárico disminuye la viscosidad sin tener los efectos adversos ya comentados que tienen las cantidades excesivas de cera en los sistemas ligantes, sino que por el contrario, mejorará además la interacción con el polvo y evitara la separación polvo-ligante.



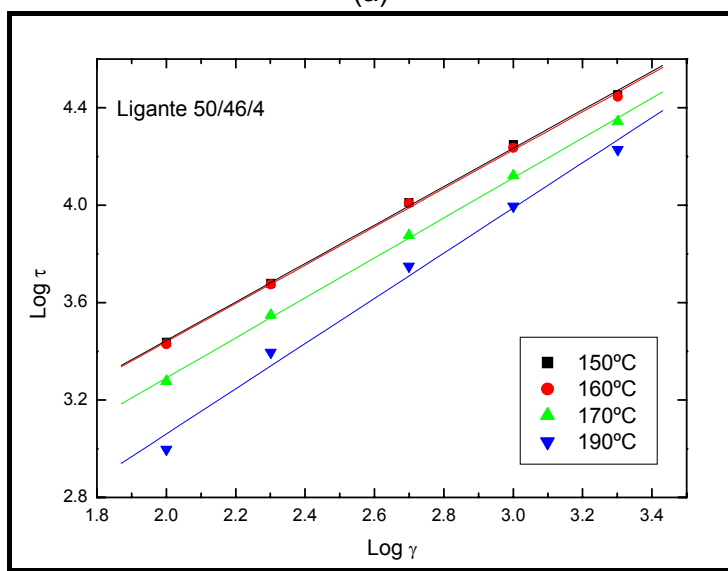
**Figura 4.32.**-Curvas de viscosidad de las mezclas 50/50 HDPE/PW y 50/46/4 HDPE/PW/SA.



En la figura 4.33a y 4.33b se pueden ver las curvas de viscosidad y flujo respectivamente. Se observa, al igual que en los sistemas estudiados anteriormente, una disminución de la viscosidad con la temperatura. Al calcular los valores de  $n$  (tabla 4.14) no se observaron variaciones con respecto a la mezcla 50/50 a ninguna de las temperaturas de ensayo.



(a)



(b)

**Figura 4.33.-** Curvas: (a) de viscosidad y (b) de flujo de la mezcla 50/46/4 HDPE/PW/SA a diferentes temperaturas

**Tabla 4.14.-** Valores del exponente de la ley de potencias ( $n$ ) de la mezcla 50/46/4 HDPE/PW/SA a diferentes temperaturas.

T (°C)	150		160		170		190	
	$n$	R	$n$	R	$n$	R	$n$	R
	0.79	0.9994	0.79	0.9994	0.82	0.9995	0.93	0.9946

Tras la caracterización térmica y reológica de las mezclas se ha desarrollado un sistema ligante constituido por HDPE, PW y SA en una proporción 50/46/4. Se piensa que este sistema ligante redundará en beneficios para la producción de piezas de alúmina mediante la tecnología CIM ya que posee una viscosidad adecuada que permitirá la incorporación de *altas cargas de polvo* durante la *producción del "feedstock"*. Por otra parte, la presencia de un agente de acoplamiento como el SA mejorará la *interacción* de la alúmina con el sistema ligante permitiendo una mayor mojabilidad y evitando la separación del polvo durante las altas velocidades que se alcanzan en la *etapa de inyección*. La descomposición gradual de este sistema favorecerá la *etapa de eliminación*. Y, finalmente, la sinterización se verá beneficiada al partir de compactos provenientes de *"feedstocks" homogéneos con altas cargas cerámicas*.

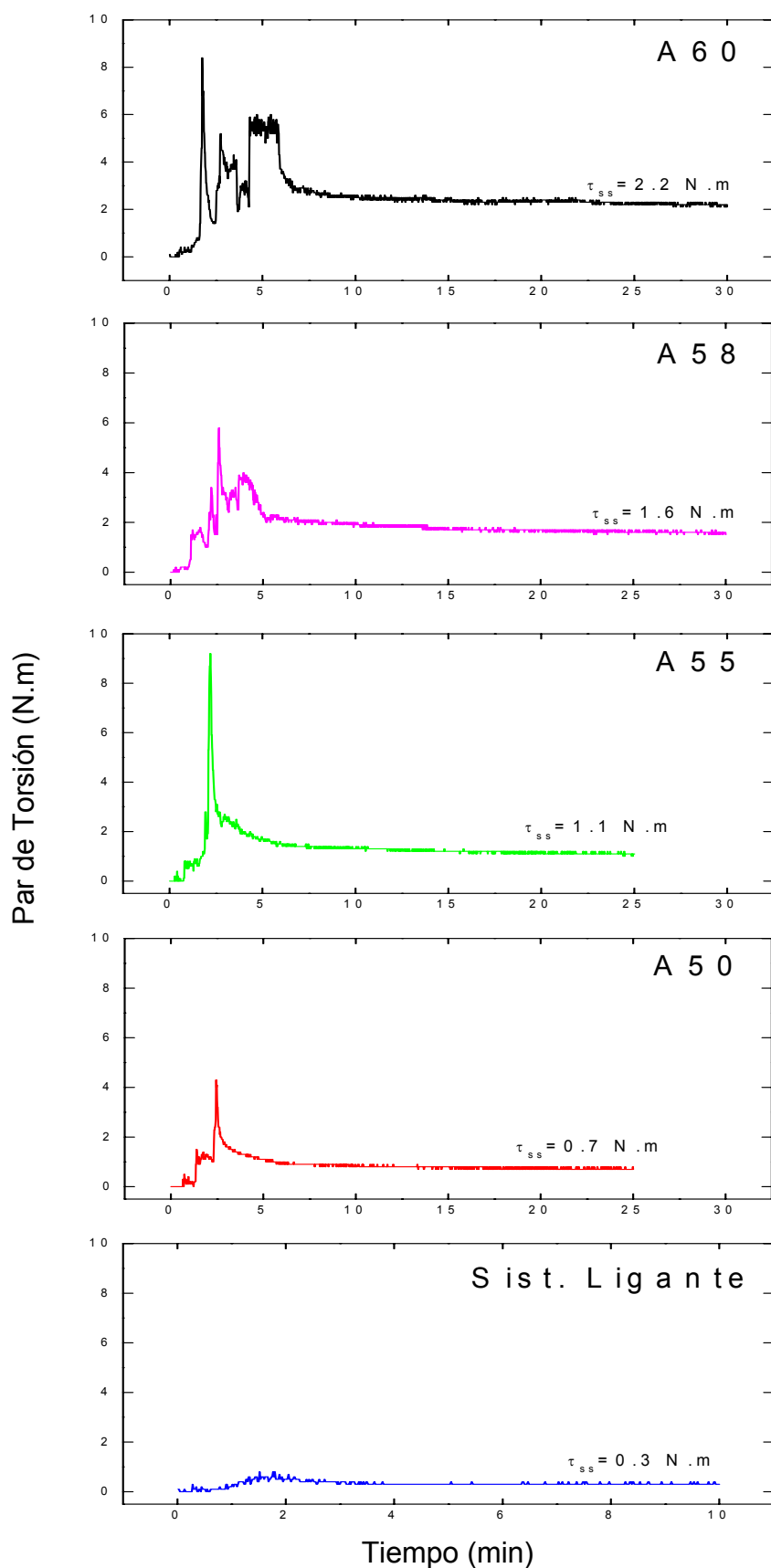
## 4.2 CARACTERIZACIÓN DEL “FEEDSTOCK”

### 4.2.1 EVALUACIÓN DEL PAR DE TORSIÓN.

Una vez desarrollado el sistema ligante que se empleará en la preparación de los “*feedstock*” el siguiente paso fue determinar la carga cerámica óptima en la mezcla a inyectar. Con este objetivo, uno de los estudios preliminares fue la evaluación del par de torsión de mezclas con diferentes contenidos de alúmina.

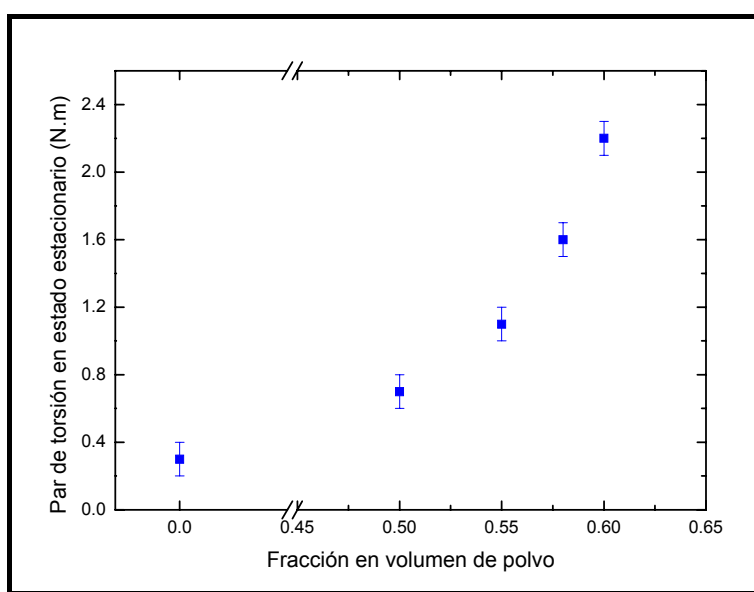
Se prepararon mezclas con contenidos del 50, 55, 58 y 60 % en volumen de alúmina y dichas mezclas se designaron de acuerdo a la carga cerámica como A50, A55, A58 y A60. Los estudios se realizaron a 150°C y 40 r.p.m en la mezcladora de rotores. Estas fueron las mismas condiciones empleadas en la preparación del ligante basadas en su caracterización térmica.

En la figura 4.34 se observa la evolución del par de torsión con el tiempo para las mezclas preparadas así como del ligante puro. Siguiendo un análisis similar al realizado para los sistemas ligantes se puede ver que a tiempos cortos en todas las curvas correspondientes a los “*feedstocks*” el valor del par de torsión alcanza un máximo que corresponde con las diferentes adiciones de polvo. A continuación hay un descenso del valor de par de torsión correspondiente a la dispersión del polvo, ruptura de aglomerados y homogeneización de la mezcla hasta alcanzar un valor constante en el que el par de torsión no varía y que se conoce como valor en estado estacionario<sup>23,28,29</sup>. Se puede observar que dicho valor se alcanzó más rápido a medida que disminuyó la carga de polvo presente en la mezcla. Para las mezclas con menores contenidos de polvo (A50 y A55) no fueron necesarios largos tiempos de mezclado siendo el tiempo total de unos 25 minutos, mientras que las mezclas más cargadas (A58 y A60) necesitaron 30 minutos. Se puede ver que para el ligante puro este tiempo es aún menor y los valores de par de torsión en estado estacionario son menores.



**Figura 4.34.**-Evolución del par de torsión frente al tiempo para el sistema ligante y los “feedstocks” preparados con distintas cargas cerámicas.

En la figura 4.35 se puede observar la evolución del valor del par de torsión en estado estacionario con la carga de polvo en la mezcla. Se puede apreciar que este valor aumenta con el incremento del contenido de alúmina en la mezcla. Se parte de un valor muy bajo y prácticamente imperceptible por el equipo en el caso del ligante puro hasta alcanzar el máximo valor para la mezcla con un contenido del 60% en volumen. Es importante destacar que en todos los casos la desviación de las medidas (tomadas de las fluctuaciones en las medidas durante el último minuto de mezcla) es baja y se mantiene igual para todas las mezclas lo que indica que todas las mezclas poseen buena homogeneidad. Sin embargo la mezcla A60 quedó con una consistencia diferente al resto, con un aspecto más pulverulento.



**Figura 4.35.**-Evolución del par de torsión en estado estacionario con la adición de polvo

#### 4.2.2. EVALUACIÓN DE LA HOMOGENEIDAD.

Un “feedstock” no homogéneo puede ocasionar gradientes de densidad en la pieza moldeada y producir distorsiones. Algunos estudios demuestran que las propiedades de las piezas sinterizadas serán mejores si se parte de “feedstocks” homogéneos<sup>28,30,31</sup>. Por eso la homogeneidad se determinó de dos formas:

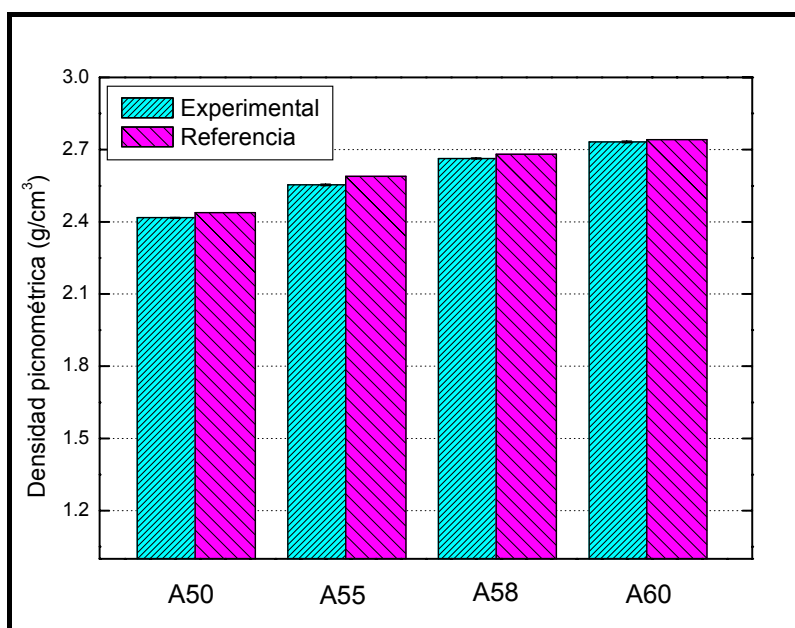
##### a) Densidad

Una de las formas de evaluar la homogeneidad del “feedstock” es determinando la densidad de varias porciones de un mismo lote mediante el

picnómetro y midiendo la desviación, cuanto menor sea ésta más homogénea será la mezcla.

En la figura 4.36 se puede observar la densidad de los “feedstocks” preparados y su respectiva desviación, también se compara con la densidad de referencia obtenida mediante la regla de las mezclas. En todos los casos, se puede apreciar que los valores experimentales se encuentran ligeramente por debajo de los calculados mediante la regla de las mezclas. Esta pérdida diferencia en densidad es interpretada como pérdida de polvo cerámico que queda adherido a los husillos y no se mezcla con el ligante durante el proceso.

En general, la homogeneidad de todas las mezclas es bastante buena de acuerdo a este criterio reflejado en las barras de error prácticamente imperceptibles ( $\pm 0.01$ ). Sólo en la mezcla A60 se puede apreciar una mayor dispersión en las medidas, por lo que se podría decir, que aunque la homogeneidad es buena en este caso es inferior al de las otras mezclas.



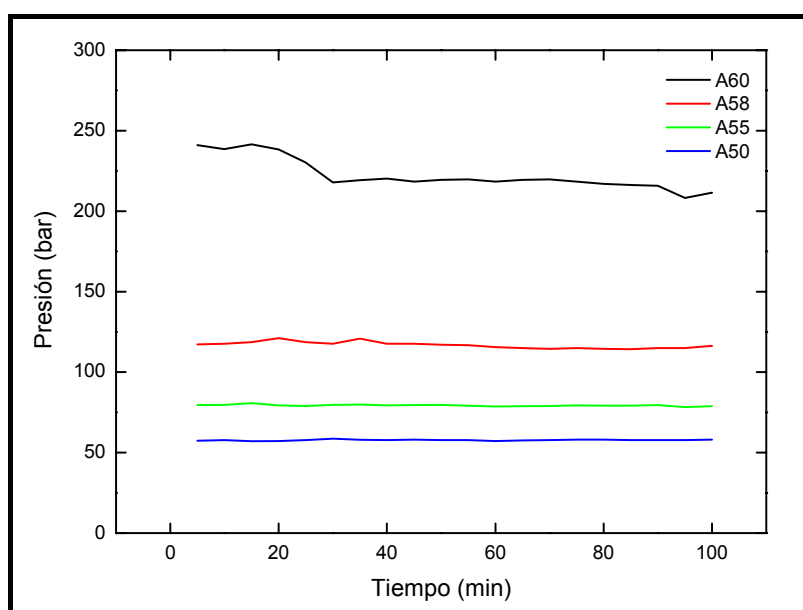
**Figura 4.36.**-Densidad experimental y de referencia (calculada mediante la regla de las mezclas) de los “feedstocks”

#### b) Curvas de P vs. t

Otra manera de determinar la homogeneidad de un “feedstock” es con la ayuda de un reómetro capilar midiendo las fluctuaciones de los valores de la presión ejercida por el pistón para hacer pasar la mezcla a través del capilar a una velocidad constante y a una temperatura determinada. Dicha fluctuación puede revelar el carácter

homogéneo del “feedstock”. La curva 4.37 muestra la variación de la fuerza ejercida por el pistón a lo largo del tiempo para las diferentes mezclas preparadas. Las zonas de las curvas donde hay caídas en la presión ejercida por el pistón corresponden a porciones del “feedstock” ricas en ligante y, de forma análoga, un incremento en la presión indica una zona del “feedstock” rica en polvo. Bohm *et al.*<sup>32</sup> sostienen que un “feedstock” homogéneo debe mostrar pocas variaciones en la presión capilar con el tiempo de ensayo, sus estudios se basaron en mezclas de alúmina empleadas en extrusión.

En general las curvas presión-tiempo para los “feedstocks” A50, A55 y A58 son bastante monótonas, no presentan cambios apreciables en la presión por lo que se puede decir que estos tres “feedstocks” son homogéneos de acuerdo a este criterio. Sin embargo el “feedstock” A60 exhibe un comportamiento un tanto diferente en el que inicialmente existe un pico de presión que corresponde a una zona de la mezcla que es rica en alúmina lo que obliga al pistón a ejercer una mayor presión para poder hacer pasar el “feedstock” a través del capilar. A continuación pareciera que la presión se estabiliza pero a tiempos largos hay una caída en la presión que probablemente se deba a que esa porción del “feedstock” es rica en ligante y no requiere la aplicación de una fuerza tan alta para hacer pasar el fluido a través del capilar. Este hecho indica que el “feedstock” A60 es poco homogéneo y que ante los esfuerzos de cizalla ejercidos en el ensayo podría haber separación polvo-ligante.



**Figura 4.37.-** Variación de la presión con el tiempo medida a 150°C en un reómetro capilar.

### 4.2.3. CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA

Aunque ya se dispone de ensayos preliminares que permiten tener una idea general acerca de la idoneidad de los “feedstocks” preparados para el proceso de inyección, uno de los estudios concluyentes para la selección de la mezcla para PIM es su caracterización reológica.

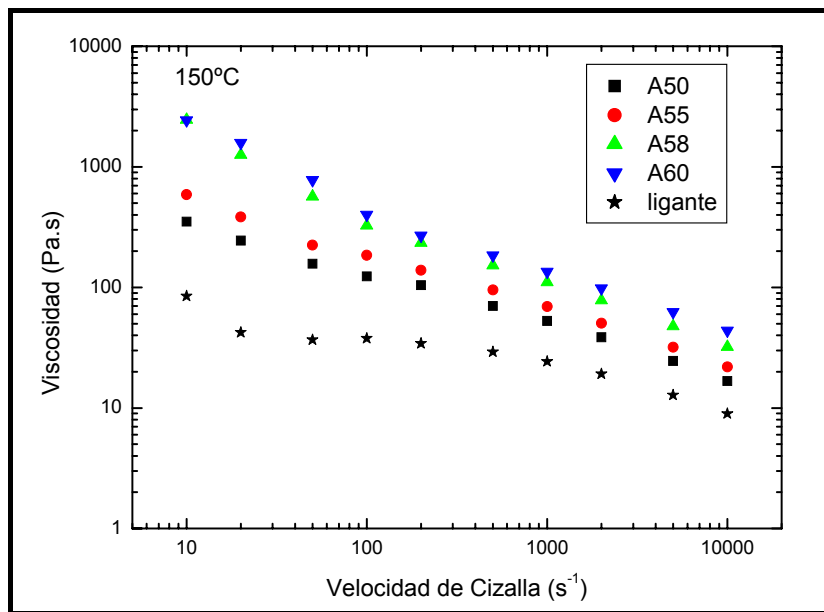
El llenado de la cavidad del molde durante la etapa de inyección depende del flujo viscoso de la mezcla en la boquilla. Esto requiere unas características reológicas específicas. La propiedad reológica más importante es la viscosidad, que es la relación entre el esfuerzo y la velocidad de cizalla. Una viscosidad alta hace que el moldeo de la pieza sea muy complicado. Un comportamiento pseudoplástico, en el que la viscosidad de la mezcla disminuye con la velocidad de cizalla, es el más adecuado ya que, durante el paso del material a través de la boquilla, se registran altas velocidades de deformación y conviene que la viscosidad sea baja para facilitar el flujo y una vez relleno el molde ésta vuelva a aumentar. Por el contrario, un comportamiento dilatante, en el que la viscosidad aumenta a medida que se incrementa la velocidad de cizalla no es adecuado para el proceso PIM porque puede producirse la separación polvo-ligante.

La figura 4.38 muestra las curvas de viscosidad a 150°C para los cuatro “feedstocks” preparados y el sistema ligante empleado. Se puede observar un aumento de la viscosidad con la carga cerámica registrándose los valores más altos para la mezcla A60. Para todos los sistemas se puede apreciar un comportamiento pseudoplástico, el descenso en viscosidad con el incremento en la velocidad de cizalla indica una orientación de las partículas (o de las moléculas del ligante) y un ordenamiento con el flujo y podría reflejar una mejora en la homogeneidad<sup>22</sup>. Los “feedstocks” cerámicos que exhiben un flujo pseudoplástico han demostrado ser exitosos en el proceso de moldeo por inyección<sup>33</sup>. Por lo que, desde este punto de vista cualquiera de las formulaciones estudiadas es idónea para el proceso de inyección.

Adicionalmente, las velocidades de cizalla durante el proceso CIM varían entre 100-1000 s<sup>-1</sup>. Algunos autores afirman que el flujo dentro de la cavidad del molde requiere una viscosidad inferior a 1000 Pa.s a estas velocidades<sup>33</sup> y, aunque estos valores dependen de la presión de la máquina, del diseño de la boquilla, de la entrada y del molde, éste es un buen criterio ya que fija los límites superiores de viscosidad aun cuando en algunos casos se puedan tolerar viscosidades superiores. De acuerdo a este criterio todos los “feedstocks” son potencialmente inyectables ya que poseen



valores de viscosidad por debajo de 1000 Pa.s en el intervalo de velocidades de cizalla mencionados.



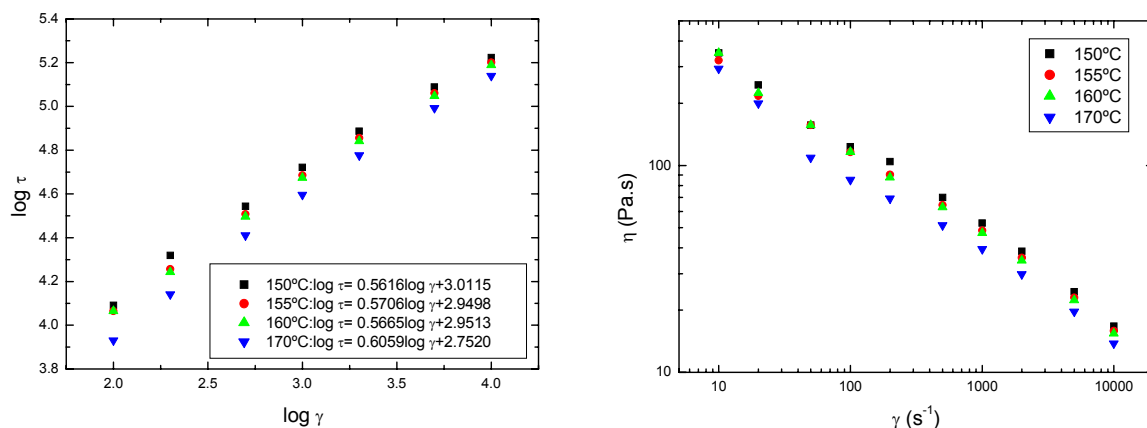
**Figura 4.38.-** Curvas de viscosidad de los “feedstocks” y del ligante puro.

A continuación se determinaron una serie de parámetros reológicos que ayudarían a la correcta selección de la mezcla más adecuada para el proceso. En primer lugar se estimó el carácter pseudoplástico de las mezclas mediante la determinación del índice de flujo de la ley de potencias. Se analizó la dependencia de la viscosidad con la temperatura mediante el cálculo de la energía de activación. Se calculó el esfuerzo umbral de acuerdo a dos modelos reológicos y se estimó la carga crítica de polvo en la mezcla mediante diversos modelos reológicos. Finalmente se determinó el índice general reológico que es un parámetro que engloba el resto de los parámetros y permite determinar si el “feedstock” es apto para el proceso de inyección.

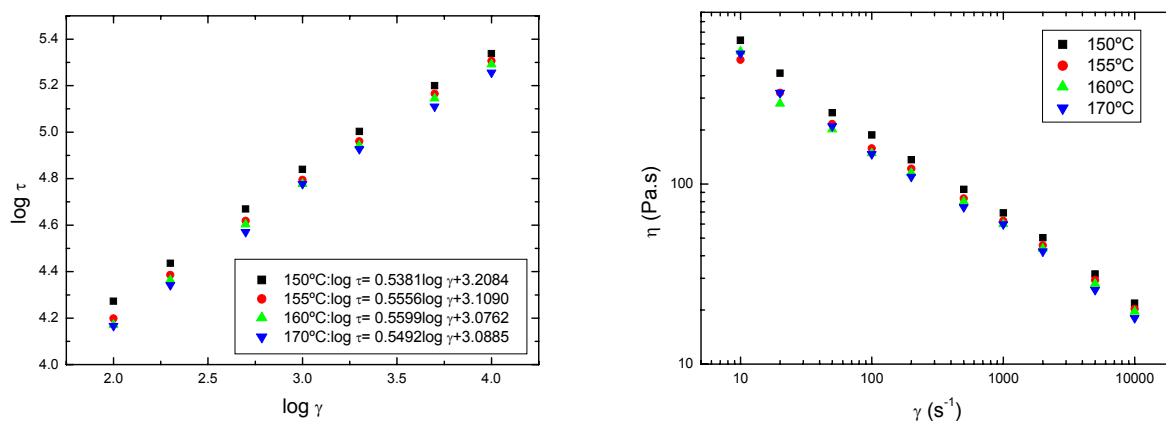
#### **a) Efecto de la velocidad de Cizalla en la viscosidad: Índice de flujo de la Ley de Potencias “n”**

El exponente de la ley de potencias  $n$  indica la sensibilidad de la mezcla a la cizalla y establece la dependencia de la viscosidad con la velocidad de cizalla. Las figuras 4.39 a 4.42 muestran las curvas de flujo que permitieron determinar el valor del índice  $n$ , mostrando el intervalo de velocidades de cizalla para los cuales se realizó el ajuste. En la mayoría de los casos éste se hizo entre 100 y 10.000  $s^{-1}$ , excepto para los casos en los que se indica (alta carga a altas temperaturas) por desviarse de la

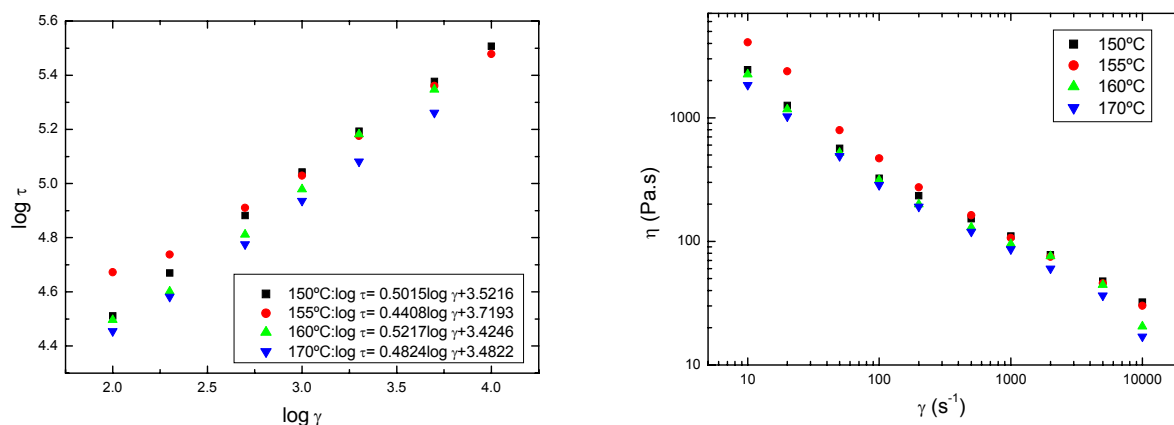
tendencia. Este intervalo de velocidades de cizalla abarca sobradamente el intervalo de velocidades encontrado en el proceso CIM. En las curvas de viscosidad se muestra todo el intervalo experimental de velocidades de cizalla abarcado y los valores obtenidos.



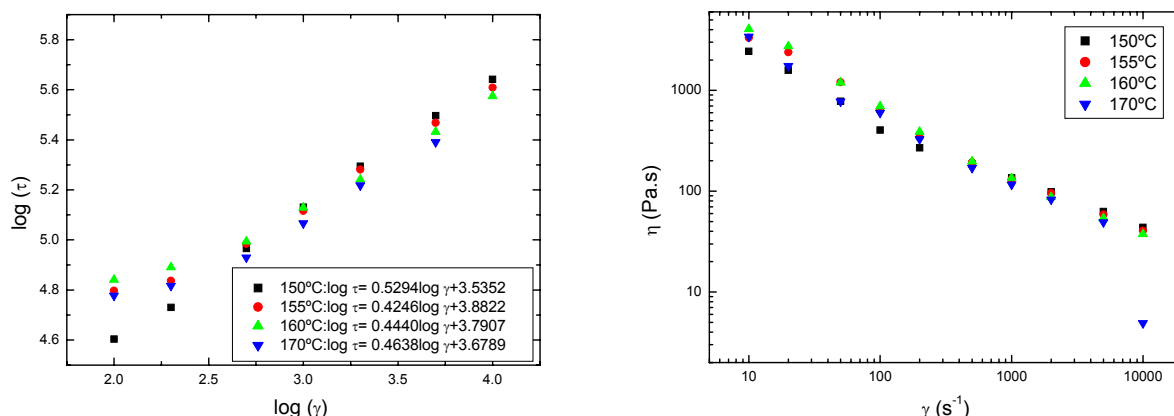
**Figura 4.39.-** Curvas de flujo (izq) y viscosidad (dcha) para la mezcla A50. Se muestra también la recta de ajuste con los valores de la pendiente y ordenada en el origen



**Figura 4.40.-** Curvas de flujo (izq) y viscosidad (dcha) para la mezcla A55 Se muestra también la recta de ajuste con los valores de la pendiente y ordenada en el origen



**Figura 4.41.-** Curvas de flujo (izq) y viscosidad (dcha) para la mezcla A58. Se muestra también la recta de ajuste con los valores de la pendiente y ordenada en el origen



**Figura 4.42.-** Curvas de flujo (izq) y viscosidad (dcha) para la mezcla A60. Se muestra también la recta de ajuste con los valores de la pendiente y ordenada en el origen.

En la tabla 4.15 se muestran los valores de  $n$  para todos los “feedstocks” a diferentes temperaturas y su correspondiente coeficiente de regresión lineal. Los valores del coeficiente de regresión lineal son cercanos a la unidad indicando que los flujos se ajustan al modelo de la ley de potencias de Ostwald de Waele en ese intervalo de velocidades. En el caso de las mezclas con mayores cargas cerámicas (A58 y A60) analizadas a mayor temperatura (160 y 170°C) el ajuste tenía una mayor desviación de la linealidad dentro del intervalo de velocidades de cizalla considerado para el resto de las mezclas por lo que hubo que eliminar los puntos experimentales indicados en la tabla.

**Tabla 4.15.-** Valores del índice de flujo de la ley de potencias ( $n$ ) de los “feedstocks” a diferentes temperaturas. Se refleja el valor del coeficiente de regresión lineal ( $R$ )

“Feedstock”	A50		A55		A58		A60	
T (°C)	n	R	n	R	n	R	n	R
150	0.56	0.9976	0.54	0.9992	0.50	0.9992	0.53	0.9995
155	0.57	0.9985	0.56	0.9990	0.44	0.9996	0.42 <sup>b</sup>	0.9996
160	0.57	0.9988	0.56	0.9989	0.52 <sup>a</sup>	0.9970	0.44 <sup>b</sup>	0.9992
170	0.60	0.9982	0.55	0.9980	0.48 <sup>a</sup>	0.9996	0.46 <sup>ab</sup>	0.9996

<sup>a</sup>se eliminó punto a 10.000 s<sup>-1</sup> para el ajuste

<sup>b</sup>se eliminaron valores a 100, 200

Si se analiza la variación del valor de  $n$  con la temperatura de “feedstocks” de alúmina no se observa una dependencia clara. En concordancia con lo que afirman otros autores, sólo se puede decir que, aunque  $n$  cambia con la temperatura, el flujo mantiene su carácter pseudoplástico. De hecho, los datos arrojados en la literatura no son concluyentes en este sentido. Krauss y colaboradores<sup>34</sup> obtienen una disminución del valor de  $n$  (entre 0.27 y 0.13) al aumentar la temperatura de 175°C a 185°C para un “feedstock” con una carga del 56% de alúmina en un sistema ligante basado en PEG. Sin embargo, para el mismo sistema pero con un 55% en volumen de alúmina el valor de  $n$  incrementó (entre 0.37-0.41) en el mismo intervalo de temperaturas. Por otro lado, Wei et al.<sup>35</sup> observan un aumento de  $n$  (entre 0.32 y 0.38) al variar la temperatura entre 160°C y 170°C. Sin embargo para la misma mezcla, pero habiendo variado el orden de adición de los componentes durante el mezclado, no observaron variaciones de  $n$  (constante en 0.27) a las mismas temperaturas. Adicionalmente, Yang et al.<sup>36</sup> Obtienen tanto aumentos como disminuciones del valor de  $n$  con el incremento de la temperatura en “feedstocks” con un 55% en volumen de alúmina con un sistema ligante basado en PEG, en este caso el comportamiento dependía del peso molecular del polímero. Edirisinghe et al.<sup>37</sup> también consiguen tendencias descendentes o ascendentes en los valores de  $n$  de “feedstocks” de sílice dependiendo si emplean polietileno de baja densidad o polipropileno respectivamente en la formulación. Tseng et al.<sup>38</sup>. Por su parte obtienen también tendencias ascendentes con ciertas fluctuaciones del valor de  $n$  al incrementar la temperatura según el tipo de agente de acoplamiento empleado en “feedstocks” con un 60% en vol. de alúmina.

Al incrementar la carga cerámica la tendencia del valor de  $n$  es claramente descendente. En primer lugar hay que tener en cuenta que el sistema ligante posee un carácter pseudoplástico con una cierta proximidad a un comportamiento newtoniano ( $n$  entre 0.79-0.82). Cuando se incorporan cantidades crecientes de polvo el flujo se vuelve más pseudoplástico (valor de  $n$  menor). Un menor valor del índice de flujo refleja una mayor sensibilidad de la viscosidad a la velocidad de cizalla.

Song y Evans<sup>39,40</sup> afirman que las propiedades reológicas de suspensiones de polvo son un reflejo de cómo están dispersas las partículas en el medio líquido que está siendo sometido a cizalla. Con el incremento de la carga esa dispersión se ve alterada. Algunos autores<sup>4</sup> también han encontrado que la viscosidad disminuye más rápidamente con la velocidad de cizalla a medida que se incrementa la carga de polvo (menor valor de  $n$ ) y lo explican diciendo que al alineamiento de capas que ocurre cuando se somete un fluido polimérico cargado a esfuerzos de cizalla es más rápido

cuando se interponen más capas de partículas entre las cadenas porque ocurre una mayor disipación de la energía que supone la reordenación de éstas.

Resultados similares, en el que el valor de  $n$  disminuye con el incremento de la carga cerámica, obtuvieron Edirisinghe *et al.*<sup>41</sup>. para un “feedstock” de alúmina con un sistema ligante basado en polipropileno, cera y ácido esteárico. De hecho, obtuvieron valores de  $n$  de 0.50 para la mezcla con el 58% de alúmina, valor que coincide con el “feedstock” A58 del presente estudio analizado a 150°C. Krauss *et al.*<sup>34</sup>. obtuvieron valores de  $n$  que variaban entre 0.41 a 0.02 para “feedstocks” con cargas de alúmina entre 55 y 59% vol. con un sistema ligante basado en polietilenglicol, ácido esteárico y polivinilbutiral.

Algunos defectos como el *jetting* están asociados a bajos valores de  $n$ . El “*jetting*” ocurre cuando el fundido no se adhiere a las paredes sino que entra directamente en el molde y se mueve en una “corriente” estrecha que tiene aproximadamente el mismo ancho que la entrada. Este comportamiento es indeseable ya que es una fuente de severos defectos tales como las líneas de flujo y otras imperfecciones en la pieza moldeada. Los menores valores de  $n$  se obtuvieron para el “feedstock” A60 a 160 y 170°C por lo que es probable que el uso de esta mezcla para el proceso, al menos a estas temperaturas, pueda arrojar algún tipo de problemas como los antes mencionados. Es importante recordar que para esta mezcla el ajuste de las curvas a dichas temperaturas tuvo que hacerse en un intervalo de velocidades de cizalla distinto al resto porque, por ejemplo a  $10.000\text{ s}^{-1}$  hubo un descenso brusco en la viscosidad (figura 4.42 dcha). Esto puede contribuir, conjuntamente con los análisis de homogeneidad realizados mediante reología, a pensar que este “feedstock” es poco homogéneo.

#### **b) Esfuerzo Umbral**

Los sistemas orgánicos cargados con partículas frecuentemente exhiben un esfuerzo umbral en la curva de esfuerzo de cizalla versus velocidad de cizalla. La existencia de un esfuerzo umbral puede causar la separación polvo-ligante durante la extrusión y el estancamiento de la mezcla en la región de bajo esfuerzo de cizalla durante el mezclado<sup>42</sup>.

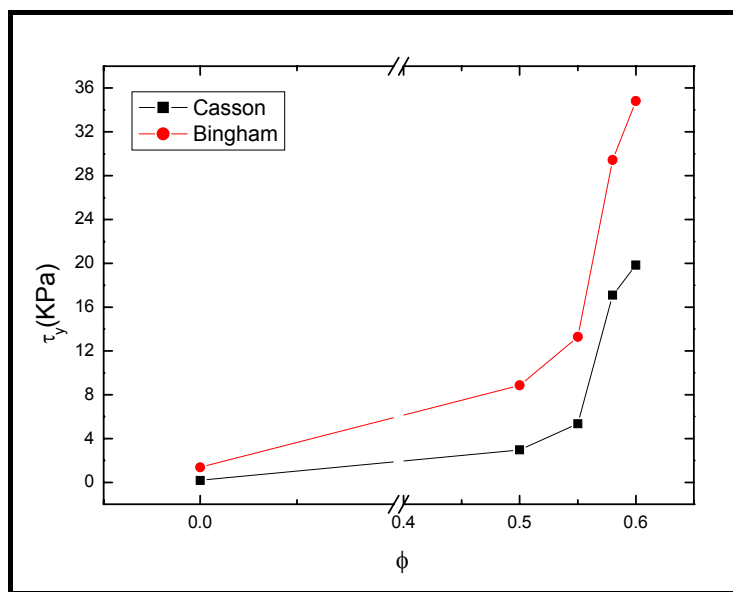
Un alto esfuerzo umbral indica un alto coeficiente de fricción entre las partículas de manera que se requiere un alto esfuerzo de cizalla para producir el flujo del material. Esto puede causar una separación del ligante si el esfuerzo de cizalla requerido para hacer fluir la mezcla es muy alto comparado con el necesario para hacer fluir el ligante sólo.

En la tabla 4.16 y figura 4.43 se pueden ver los valores de esfuerzo umbral de los “feedstocks” ensayados calculado de acuerdo a dos modelos reológicos. En primer lugar se puede ver que el modelo que más se ajusta al flujo de las mezclas preparadas es el de Casson reflejado en un coeficiente de regresión lineal bastante próximo a la unidad. La aplicación del modelo de Bingham conduce a mayores valores de esfuerzo umbral y los ajustes son pobres (R entre 0.97 y 0.98). En algunos trabajos sobre alúmina<sup>36</sup> emplean el modelo de Bingham para calcular  $\tau_y$ . El criterio empleado para afirmar que dicho modelo se ajusta a los valores experimentales es que el coeficiente de regresión lineal es superior a 0.96.

Por otro lado, se puede observar que el esfuerzo umbral aumenta al aumentar la carga cerámica. Esto es debido, como se comentó anteriormente, a que en los sistemas más cargados la fricción entre partículas es mayor por estar más próximas por lo que hay que aplicar un mayor esfuerzo para que la mezcla empiece a fluir.

**Tabla 4.16.-** Valores de esfuerzo umbral ( $\tau_y$ ) obtenidos con dos modelos reológicos para los “feedstocks” preparados.

Modelo		Casson		Bingham	
Feedstock	T(°C)	$\tau_y$ (kPa)	R	$\tau_y$ (kPa)	R
<b>A50</b>	150	2.96	0.9895	8.86	0.9769
	155	2.71	0.9911	8.02	0.9795
	160	2.85	0.9919	8.04	0.9795
	170	2.49	0.9814	9.38	0.9702
<b>A55</b>	150	5.35	0.9921	13.29	0.9782
	155	4.16	0.9914	11.19	0.9786
	160	3.97	0.9917	10.66	0.9785
	170	4.15	0.9934	10.57	0.9792
<b>A58</b>	150	17.09	0.9962	29.44	0.9838
	155	32.35	0.9884	43.94	0.9885
	160	15.07	0.9984	25.13	0.9961
	170	14.55	0.9979	24.48	0.9826
<b>A60</b>	150	19.84	0.9969	34.82	0.9868
	155	35.22	0.9897	50.84	0.9842
	160	42.45	0.9913	58.09	0.9721
	170	29.36	0.9917	43.73	0.9775



**Figura 4.43.**-Dependencia del esfuerzo umbral ( $\tau_y$ ) con la carga cerámica calculado mediante dos modelos reológicos

Otro aspecto a tener en cuenta es la diferencia entre el esfuerzo umbral del ligante puro y el de la mezcla. El esfuerzo umbral del sistema ligante a 150°C es de 1.38 KPa y 0.17 KPa calculado de acuerdo a los modelos de Bingham y Casson respectivamente. Esto implica que a esta temperatura el sistema ligante prácticamente empieza a fluir sin la aplicación de ningún esfuerzo. Para un sistema cargado con el 50% en volumen de alúmina (tabla 4.16) el comportamiento del “feedstock” es similar al del ligante puro, es decir, ambos poseen un esfuerzo umbral muy próximo por lo que en este sistema la separación polvo-ligante, de acuerdo a este criterio, es muy poco probable. Este análisis se puede contrastar con el estudio de la homogeneidad del “feedstock” (figura 4.37) en el que no se observaron fluctuaciones apreciables en la presión que pudieran corresponder a regiones ricas o pobres en ligante correspondientes a separaciones o heterogeneidades.

A medida que incrementa la carga cerámica el comportamiento de la mezcla empieza a alejarse del comportamiento del ligante puro. En estos casos, los “feedstocks” requieren vencer una barrera mayor de esfuerzo para comenzar a fluir como consecuencia de una mayor fricción entre las partículas que se encuentran más próximas al estar el sistema más cargado. Esta diferencia entre el comportamiento del sistema ligante y el de la mezcla no sería crítico si no tuviera lugar la separación polvo-ligante antes mencionada. Sin embargo cuando se analiza la gran diferencia entre los valores de esfuerzo umbral del “feedstock” A60 y el del sistema ligante se podría temer

que hubiera separación polvo-ligante. Efectivamente, si se reconsidera la figura 4.37, este sistema presentaba grandes fluctuaciones en la presión lo que indica que, debido a la gran diferencia entre los valores de esfuerzo umbral del sistema ligante y el “feedstock”, pudo haber separación de polvo.

Lin y German<sup>42</sup> obtuvieron resultados similares en un “feedstock” con un 60% en volumen de alúmina con un sistema ligante basado en polipropileno, cera parafina y carnauba. Realizaron ensayos mediante extrusión capilar a 150°C y observaron separación del ligante reflejado en una curva fuerza aplicada-tiempo con altas fluctuaciones en la fuerza aplicada con el transcurrir del tiempo.

En el caso del “feedstock” A58, que también presenta valores relativamente altos comparados con el sistema ligante, también se podría dudar acerca de la integridad del sistema. Sin embargo, en el análisis de su homogeneidad mediante reología no se observaron fluctuaciones importantes en la presión lo que indica que pese a la diferencia en esfuerzos umbral de la mezcla con respecto al ligante no se produce separación de polvo. Edirisinghe et al.<sup>42</sup>, obtuvieron valores entre 4 y 24 kPa para “feedstock” de alúmina con cargas entre 48 y 64% vol. y 0.4 kPa para el sistema ligante basado en polipropileno, cera y ácido esteárico aplicando el modelo de Bingham. Yang et al.<sup>36</sup>, obtuvieron valores entre 17-30 kPa para mezclas con un 55% vol. de alúmina en las que empleó PEG con diferentes pesos moleculares.

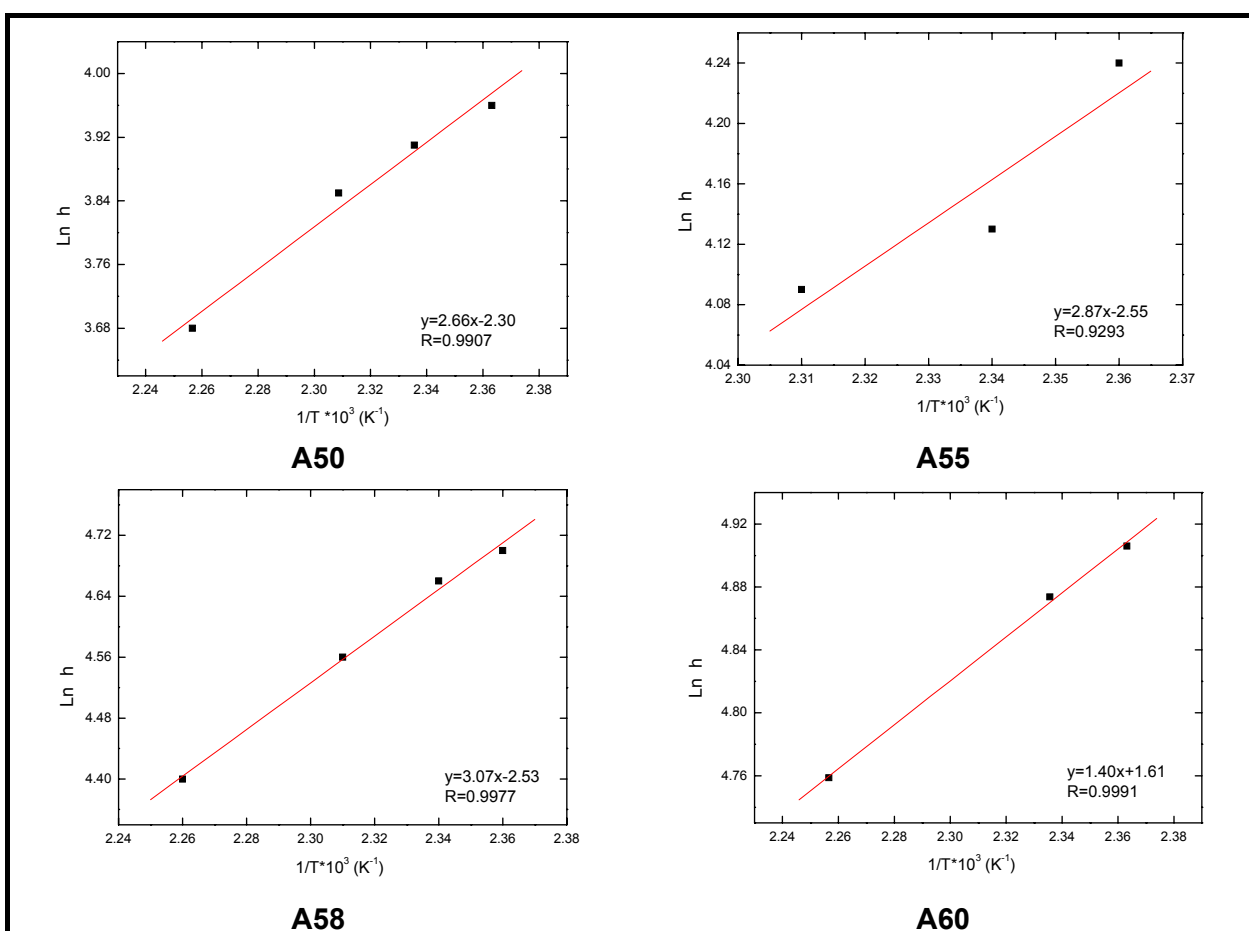
### **c) Efecto de la de la Temperatura en la viscosidad: Cálculo de la Energía de Activación**

La dependencia de la viscosidad con la temperatura puede influir en la respuesta del material cuando se producen enfriamientos bruscos no controlados en el molde. Durante la etapa de moldeo, el “feedstock” fluye dentro de la cavidad del molde donde posteriormente, y de manera casi inmediata, se enfría. Si este enfriamiento va acompañado de un incremento rápido de viscosidad, se puede producir grietas y distorsiones en la pieza. Por tanto lo que se desea es una baja dependencia con la temperatura para minimizar los problemas debidos a las fluctuaciones en las temperaturas de moldeo minimizando de esta forma la concentración de tensiones, grietas y distorsión de forma.

La figura 4.44 muestra el ajuste realizado para el cálculo de la energía de activación y la tabla 4.17 los valores obtenidos. Se puede observar que el valor de  $E_a$  tiene una ligera tendencia ascendente con el incremento en la carga cerámica hasta mostrar un brusco descenso para el “feedstock” A60.



La energía de activación está relacionada con el coeficiente de expansión térmica del sistema<sup>22</sup>. Cuando se incrementa la temperatura ocurre una dilatación térmica en la mezcla que modifica la fracción volumétrica de polvo haciéndola menor con respecto a la que se ha calculado experimentalmente<sup>34</sup>. Para sistemas con poca carga, las partículas sólidas se encuentran menos próximas y existe menor rozamiento entre ellas, así que un incremento en la temperatura produce una expansión térmica del sistema, aumentando la distancia entre partículas y disminuyendo su rozamiento facilitando de esta manera el flujo y por lo tanto disminuyendo la viscosidad. Sin embargo este efecto de disminuir la viscosidad con la temperatura no es tan marcado como en un sistema más cargado en el que las partículas están mucho más próximas y cualquier incremento en T aporta una disminución en la fracción en volumen de sólidos lo que se traduce en un menor rozamiento entre las partículas facilitando el flujo. Por esto el efecto de la temperatura sobre la viscosidad en el sistema más cargado pudo ser mayor, es decir, la energía de activación incrementó con el contenido de alúmina.



**Figura 4.44.-** Variación de la viscosidad con la temperatura para los “feedstocks” ensayados a  $1000 \text{ s}^{-1}$

**Tabla 4.17.** Valores de la energía de activación ( $E_{act}$ ) para las mezclas.

Mezcla	Ligante	A50	A55	A58	A60
$E_{ct}$ (kJ/mol)	25	22	24	26	12

Un resultado similar fue obtenido por Cheng y colaboradores<sup>43</sup> para sistemas hierro-polietileno en el que la energía de activación aumentaba con la carga metálica.

Un caso excepcional fue el del “feedstock” A60 el cual exhibió la menor dependencia de la viscosidad con la temperatura reflejado en un menor valor de  $E_a$  incluso que de los “feedstocks” menos cargados. Esto puede deberse a que al tratarse de un sistema altamente cargado, en el que probablemente se esté próximo a la carga crítica, cualquier modificación en temperatura no tiene el efecto de alterar significativamente la fracción volumétrica de polvo disminuyendo el rozamiento entre partículas por lo que la sensibilidad de la viscosidad con pequeños cambios de temperatura fue menor.

Si se aplica el criterio de mínima dependencia para una mínima generación de defectos se podría pensar en la idoneidad de los “feedstocks” A50, A55 y A60 y descartar el “feedstock” A58 por mostrar el mayor valor de  $E_a$ . Sin embargo los valores de energía de activación aconsejados en la bibliografía<sup>44</sup> son inferiores a 40 KJ/mol por lo que cualquiera de las mezclas sería idónea para el proceso de acuerdo a este criterio. De hecho, en la bibliografía<sup>36</sup> se recogen valores para “feedstocks” de alúmina con PEG tan altos como 50 y 70 KJ/mol .

Por otro lado el descenso brusco en la energía de activación de la mezcla A60 puede llevar a pensar en que esta mezcla posee un contenido de sólidos cercano a la CCVP, esto será discutido en detalle más adelante.

#### **d) Carga Crítica de Polvo (CCVP)**

En la mayoría de las aplicaciones que involucran mezclas sólido-fluido tal como la tecnología PIM es necesario conocer la cantidad mínima de fluido necesaria para impartir fluidez a la mezcla. Esta cantidad es conocida como la concentración crítica en volumen de sistema ligante (CBVC, del inglés critical binder volume concentration). También se utiliza el término CPVC del inglés carga crítica en volumen de polvo y que indica la cantidad máxima de polvo que puede contener una determinada mezcla.

En la presente tesis Doctoral se han empleado varios métodos experimentales para determinar la CCVP tales como el método de absorción de aceite y la determinación de la densidad del polvo vibrado. También se han aplicado algunos

modelos reológicos para el cálculo de este valor y se han establecido comparaciones entre ellos y con los valores obtenidos experimentalmente. A continuación se exponen los resultados obtenidos.

#### Densidad del Polvo Vibrado ("Tap Density")

La densidad del polvo vibrado constituye un indicador de la densidad de empaquetamiento del polvo y puede tomarse como una primera aproximación para calcular la carga crítica. La cantidad de polvo en el punto de carga crítica corresponde a la relación entre la densidad del polvo vibrado y la densidad absoluta de dicho polvo.

Para el polvo de alúmina empleado los valores obtenidos se muestran en la tabla 4.18. Se puede observar que el polvo posee una baja densidad de empaquetamiento por lo que requerirá, de acuerdo a este criterio, una gran cantidad de ligante para adquirir buenas propiedades de flujo.

**Tabla 4.18.-** Valores de densidad del polvo de alúmina empleado

<b>Densidad Picnométrica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	3.950±0.002
<b>Densidad del polvo vibrado (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.27±0.02
<b>Densidad del polvo vibrado/ Densidad Picnométrica</b>	0.32±0.01

En la práctica los valores de CCVP usualmente son mayores a los obtenidos mediante el cálculo de la densidad del polvo vibrado. Esto es debido a que existe un mejor empaquetamiento del polvo cuando el ligante está presente. Cuando el ligante moja las partículas existen fuerzas capilares compresivas en los contactos entre ellas de tal forma que las partículas estarán ligeramente comprimidas y serán obligadas a aumentar la densidad de empaquetamiento. Adicionalmente la determinación de la densidad del polvo vibrado involucra un reagrupamiento de corto alcance de las partículas mientras que el proceso de mezcla con el ligante produce una mayor homogeneidad. Durante el mezclado las partículas pueden alcanzar un mejor empaquetamiento ya que las distancias de movimiento de partículas son mucho mayores. Asimismo, el ligante actúa como lubricante durante el reajuste de las partículas permitiendo que las de menor tamaño se sitúen en zonas favorables para mejorar la densidad de empaquetamiento.<sup>22</sup>

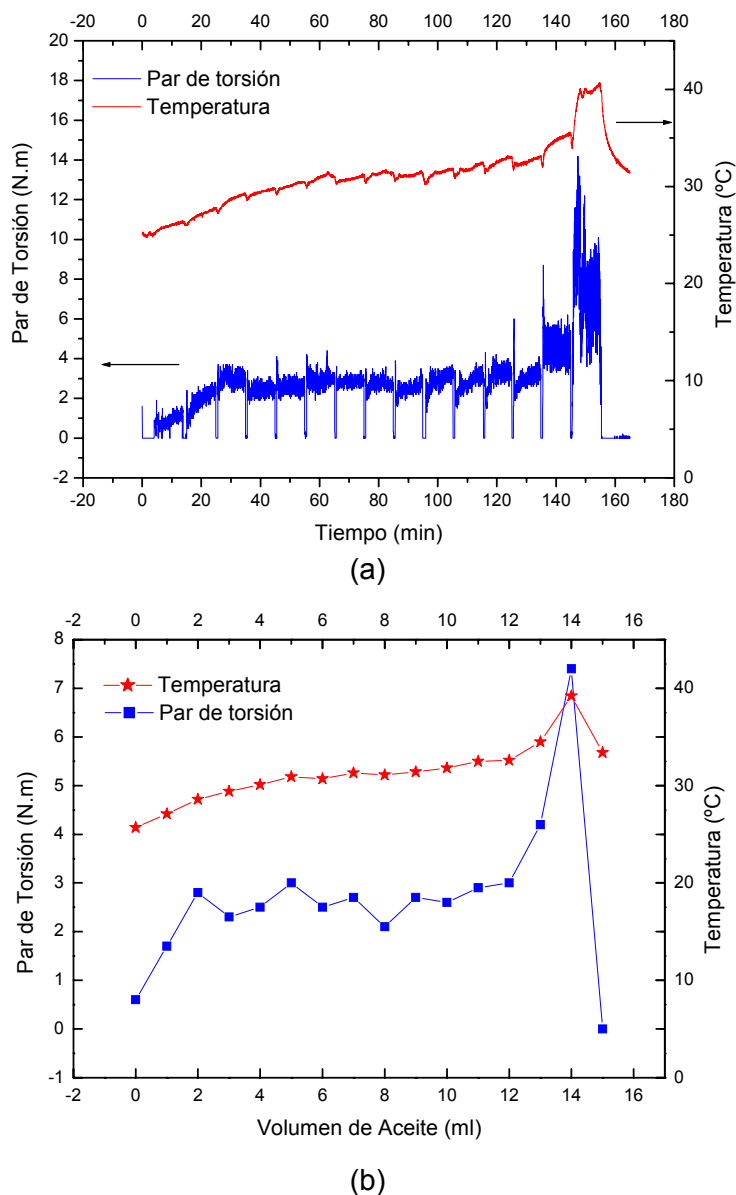
Por las razones antes expuestas la CCVP está normalmente entre un 10 a 20% por encima de la predicha mediante cálculos de la densidad del polvo vibrado. Por otra

parte el ligante no sólo actúa llenando los huecos entre las partículas sino recubriendo las mismas por lo que para partículas pequeñas, como es el caso del presente estudio, se requerirá mayor cantidad de ligante para recubrir el polvo lo que también afecta la CCVP.

J. Janardhana Reddy<sup>45</sup> obtiene un valor ligeramente inferior (30%) al obtenido en este trabajo para un polvo de alúmina de mayor tamaño de partícula. Por otro lado, Takahashi<sup>46</sup>, calcula las densidades del polvo vibrado de alúmina obteniendo valores entre 26-35.7% en polvos con área superficial próxima a la de la alúmina empleada en este estudio y afirma que a mayor área superficial menor la densidad del polvo vibrado o densidad de compactación. Por otro lado también destaca la influencia de la distribución de tamaños y la tendencia a formar aglomerados en el polvo como factores importantes que afectan el empaquetamiento del polvo.

#### Método de Absorción de Aceite

En la figura 4.45a se puede observar la evolución del par de torsión con el tiempo tras sucesivas adiciones de aceite. Cada adición, realizada a intervalos de 10 minutos, está separada por líneas verticales que corresponden a un descenso del par de torsión debido a la apertura de la cámara. Cuando se añade una alícuota de aceite al polvo el par de torsión incrementa inicialmente y posteriormente se estabiliza o fluctúa en torno a un valor. El incremento inicial es debido a la inmovilización inmediata del líquido que queda atrapado entre las partículas formando grandes aglomerados. A continuación, el líquido inmovilizado puede formar una capa absorbida en las partículas de polvo que se unen mediante fuerzas capilares. Esto produce aglomerados aún más grandes debido a una disminución de la tensión superficial que provoca el aumento del par de torsión. Durante el proceso de mezcla dichos aglomerados se rompen con la acción de la cizalla y se alcanza una distribución en equilibrio. Cuando todos los huecos se han rellenado con el aceite y las partículas alcanzan un empaquetamiento máximo, se forma un único aglomerado con la menor energía superficial posible. En este punto el esfuerzo es máximo ya que la creación de huecos en el aglomerado es muy difícil, en esta situación tiene lugar el empaquetamiento crítico del polvo. Tras alcanzar este punto, una nueva adición de líquido produce una dilatación de la estructura y aumentan las distancias entre partículas ocasionando una caída súbita del par de torsión ya que las fuerzas capilares se hacen poco efectivas<sup>4,47</sup>



**Figura 4.45-** (a) Evolución del par de torsión con el tiempo durante el proceso de mezcla, (b) Variación de la temperatura y del par de torsión con el volumen de aceite.

En la figura 4.45b se puede observar que a medida que se añade aceite al polvo el par de torsión tiene una tendencia creciente hasta registrar un pico, que corresponde con la adición de 14ml. de aceite, para posteriormente caer drásticamente. Tras una nueva adición de aceite el valor de par de torsión cayó drásticamente a cero. La misma tendencia se observó en la temperatura con la adición de aceite.

De acuerdo al planteamiento anterior el comportamiento observado en la figura 4.45 pudo deberse a que a medida que se añadió aceite, el tamaño promedio en

equilibrio de los aglomerados aumentó hasta que, finalmente, tras la adición de más aceite la masa completa se convirtió en una pasta coherente. Coincidiendo con esto el par de torsión aumentó progresivamente hasta que alcanzó un máximo justo en el punto de CBVC. De aquí en adelante la adición de más cantidad de aceite sólo sirvió para dilatar la estructura e incrementar la distancia entre partículas. Como consecuencia el par de torsión cayó hasta un valor tan cercano a cero que fue imperceptible por el equipo. De igual forma, la temperatura en la fase inicial incrementó gradualmente producto de una mayor fricción entre las partículas hasta que, la dilatación del sistema, alcanzada por la incorporación de una fase líquida entre ellas que actuó como lubricante, produjo una disminución de la fricción y, consecuentemente, de la temperatura.

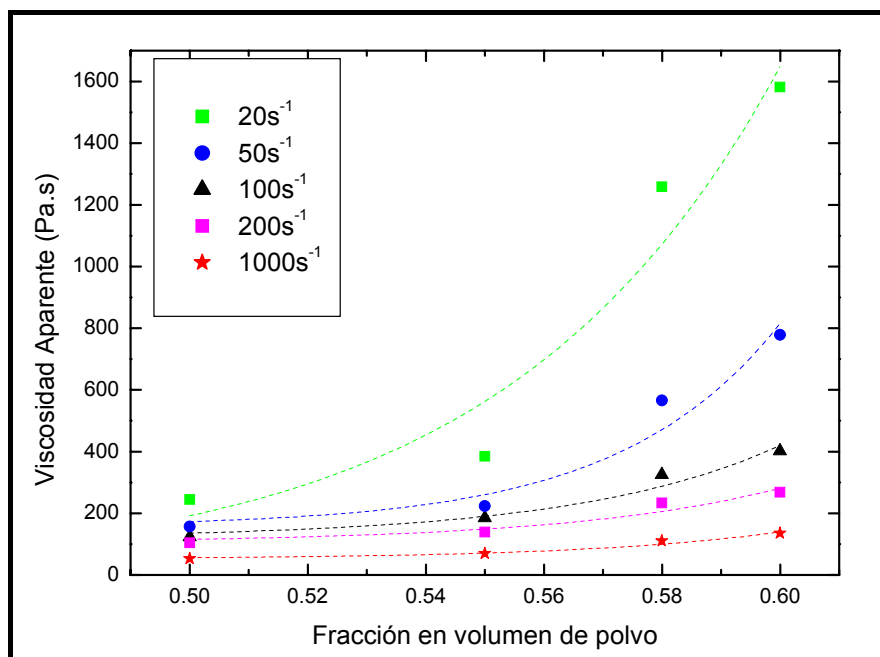
Conociendo el valor del volumen de aceite añadido en el punto en el que el valor del estado estacionario o la temperatura alcanzaron un máximo global, que en el presente estudio corresponde a la adición de 14ml en ambos casos, se obtuvo un valor de CCVP del 62% este valor es superior al obtenido por J. Janhardana Reddy y colaboradores<sup>45</sup> siendo del 57.5% mediante estudio del par de torsión y muy parecido (57%) mediante registro de temperatura durante el ensayo. La razón por la que obtuvo valores inferiores al encontrado en el presente estudio habría que buscarla en una menor densidad de empaquetamiento del polvo inicial (30%).

A continuación se calculará la CCVP mediante modelos teóricos para establecer comparaciones con los valores experimentales y concluir a este respecto.

#### Modelos Reológicos

Lo que siempre se busca en el proceso PIM es una mezcla con baja viscosidad a altos contenidos sólidos. Sin embargo, la viscosidad aumenta dramáticamente a medida que la carga de polvo se acerca a su valor crítico. Este valor crítico depende del tipo de ligante, polvo y condiciones de mezclado. La viscosidad del fundido aumenta asintóticamente con la carga de polvo. La figura 4.48 muestra este comportamiento para las mezclas a 150°C

Muchos modelos relacionan la viscosidad aparente y la carga de polvo. Todos estos modelos reconocen el incremento sustancial de la viscosidad con la carga de polvo cuando ésta se encuentra cercana a su valor crítico, en cuyo caso el valor de la viscosidad tiende a infinito. A continuación se aplican algunos modelos detallados en la parte experimental (apdo. 3.2.1.2.3) a los “feedstocks” ensayados.



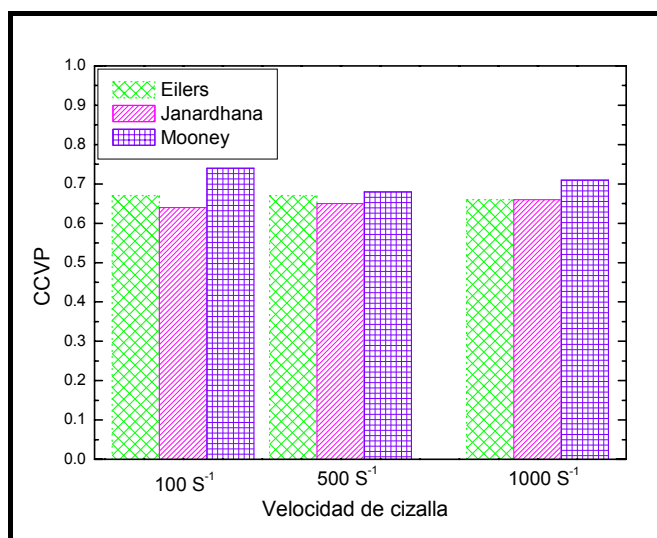
**Figura 4.46.** Viscosidad aparente frente a la carga cerámica a diferentes velocidades de cizalla a 150°C.

La tabla 4.19 muestra los valores de carga crítica obtenidos para cada modelo. Si se observan los valores del coeficiente de regresión lineal, casi todos próximos a la unidad, se puede decir que el ajuste es bastante bueno en todos los casos. Sólo dos de estos modelos, los de Chong y Maroon Pierce, se alejan ligeramente de la linealidad. Adicionalmente estos modelos arrojan valores incoherentes de cargas críticas a todas las velocidades de cizalla por lo que fueron descartados para determinar la CCVP.

Los modelos restantes, J. Janhardana Reddy, Eilers y Mooney dan lugar a cargas más coherentes con valores experimentales. En la figura 4.47 se pueden ver los valores de carga crítica obtenidos aplicando estos modelos a diferentes velocidades de cizalla. Se puede observar que el modelo que arroja mayores fluctuaciones del valor de  $\Phi_c$  con la velocidad de cizalla es el de Mooney, mientras que los modelos de Eilers y J. Janhardana Reddy casi no varían con la velocidad. En otros estudios sobre “feedstocks” de alúmina se obtuvieron variaciones en la carga crítica en torno al 2-3% con la velocidad de cizalla<sup>41,48</sup>.

**Tabla 4.19.**-Valores de carga crítica ( $\Phi_c$ ) obtenidos a 150°C para los diferentes modelos reológicos a diferentes velocidades de cizalla ( $\gamma$ ). Se indica también el coeficiente de regresión lineal ( $R^2$ )

Modelo	$\gamma(\text{s}^{-1})$	$\Phi_c (\%)$	$R^2$
<b>Janardhana</b>	100	0.64	0.9989
	500	0.65	0.9987
	1000	0.66	0.9985
<b>Eilers</b>	100	0.67	0.9994
	500	0.67	0.9994
	1000	0.66	0.9994
<b>Mooney</b>	100	0.74	0.9986
	500	0.68	0.9992
	1000	0.71	0.9989
<b>Chong</b>	100	1.24	0.9892
	500	1.57	0.9848
	1000	1.88	0.9813
<b>Maron-Pierce</b>	100	1.66	0.9892
	500	2.10	0.9848
	1000	2.51	0.9813



**Figura 4.47.**-Fracción de carga crítica en volumen de polvo (CCVP) obtenidas a 150°C para los diferentes modelos a distintas velocidades de cizalla.

Además el modelo de Mooney es el que conduce a valores de carga crítica mayores poco frecuentes experimentalmente para sistemas cerámicos, por lo que para la determinación de la CCVP se debe decidir entre los modelos de Eilers y J.

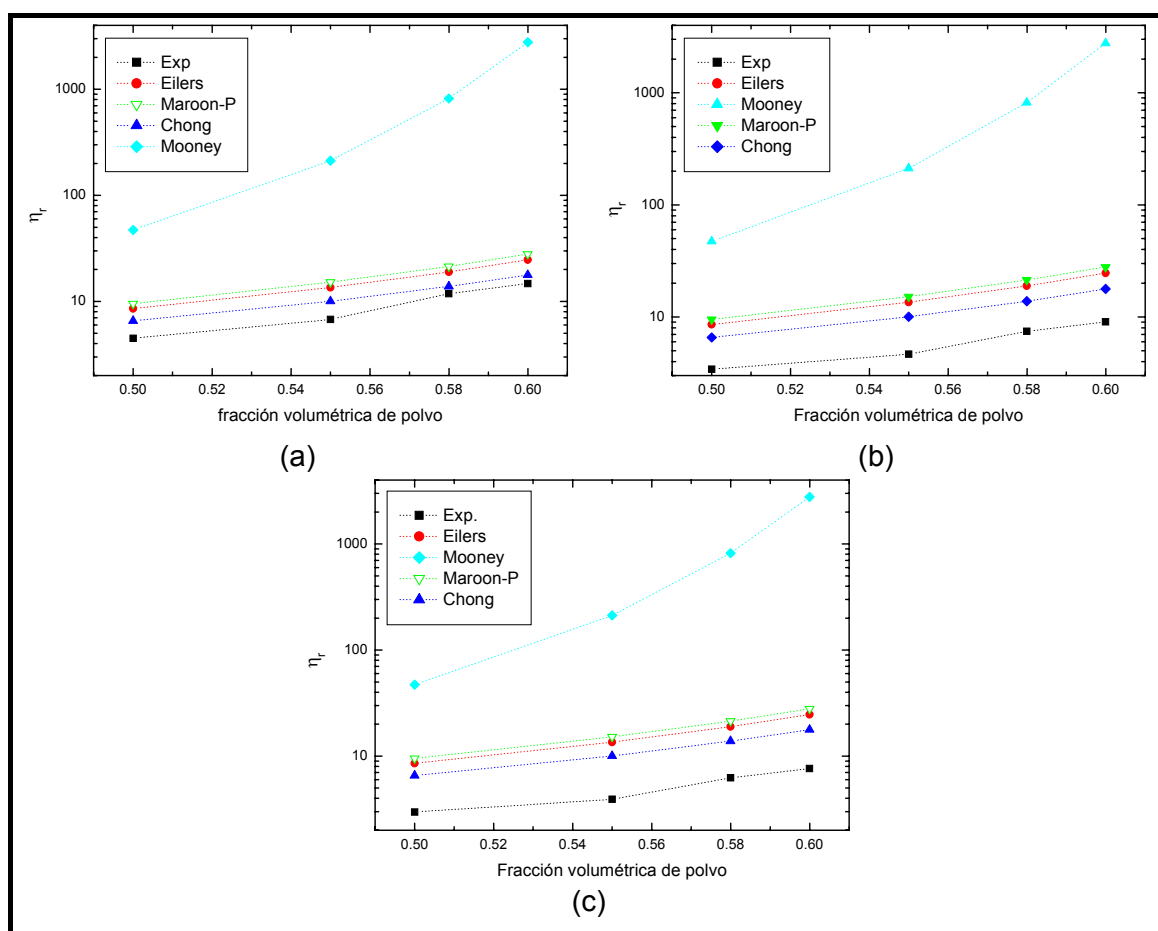


Janhardana Reddy. Esta decisión no es difícil ya que ambos arrojan valores muy parecidos de  $\Phi_c$ , J. Reddy predice un 65% y Eilers un 67% en volumen de alúmina para el sistema en análisis.

Sin embargo uno de los modelos que se ha desarrollado específicamente para PIM es el de Jahardhana. Por esta razón y por los motivos anteriormente expuestos la carga crítica se calculó de acuerdo a este modelo, siendo ésta del 65%.

La carga óptima está en torno a un 5-7% por debajo de la carga crítica por lo que el “feedstock” A58 sería el más idóneo, de acuerdo con este criterio para el proceso de inyección.

Cuando se calcula la viscosidad relativa ( $\eta_r$ ) de acuerdo a estos modelos, considerando una carga crítica de polvo constante ( $\Phi_c=0.74$ ) tal como lo asumen dichos modelos y se compara con los valores obtenidos experimentalmente (figura 4.48) se observa que el modelo que más se aproxima es el de Chong y el que más se aleja de los resultados experimentales es el de Mooney. Los modelos de Eilers y Maroon-Pierce también producen valores cercanos a los experimentales.

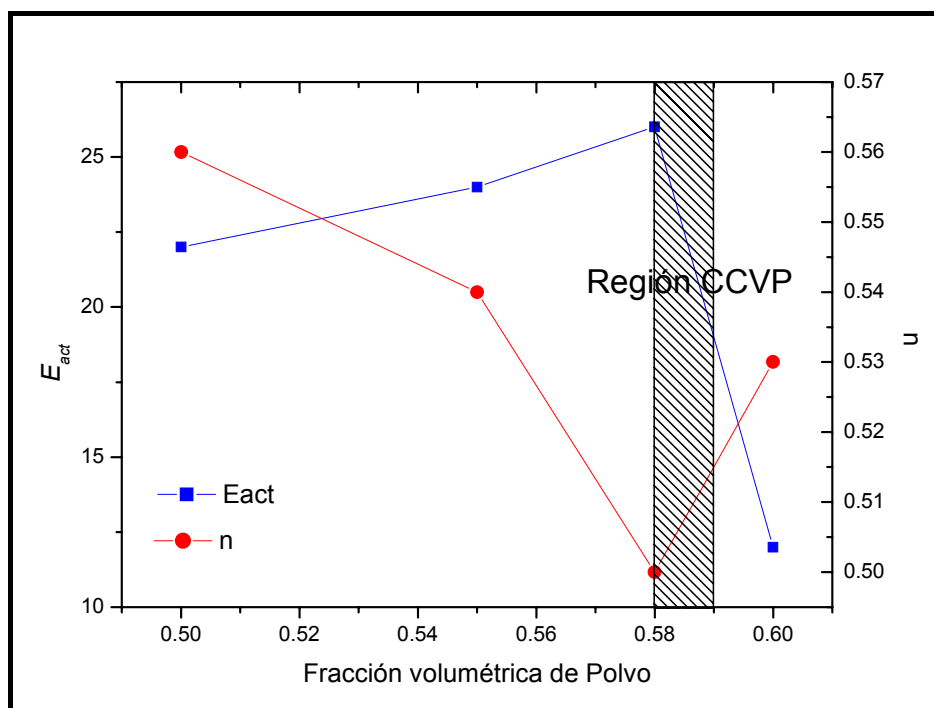


**Figura 4.48.**-Dependencia de la viscosidad relativa con la carga cerámica calculada mediante diferentes modelos y experimentalmente (150°C) a: (a) 100 s<sup>-1</sup>; (b) 500 s<sup>-1</sup> y (c) 1000 s<sup>-1</sup>

A medida que aumenta la velocidad de cizalla los valores teóricos calculados mediante los distintos modelos empiezan a alejarse de los experimentales. Esto es debido a que ninguno de los modelos tiene en cuenta la velocidad de cizalla como parámetro que afecta la viscosidad relativa.

En la literatura<sup>49</sup> se ha descrito otro método para estimar la ventana de carga crítica de sólidos conociendo los valores de  $n$ ,  $E_a$ . Representando la dependencia de estos parámetros con la carga de polvo se observa el punto de inflexión, donde hay un cambio en cada parámetro reológico. A esta región se le denomina región de carga crítica de sólidos, donde las partículas están unas en contacto con otras y el ligante rellena el espacio entre ellas sin dejar huecos.

En la figura 4.49 se muestra la dependencia de los valores de  $E_a$  y  $n$  con la carga cerámica para las mezclas estudiadas. Se puede observar que el punto de inflexión se encuentra entre 58 y 59% estos valores delimitan la región CCVP. Según este criterio cuando se llega a la carga crítica la viscosidad es muy elevada por lo que se debe añadir un ligero exceso de ligante para aportar lubricación durante el proceso de moldeo por inyección llegando así a lo que se denomina carga óptima de sólidos. De acuerdo a esto la carga óptima para el sistema sería del 58%. Un ligero incremento en la cantidad de alúmina ubicaría al sistema en la región de carga crítica de polvo y sería perjudicial para el proceso.



**Figura 4.49.**-Determinación de la región de carga crítica de polvo a 150°C

Este valor de carga óptima coincide con el determinado mediante el modelo de Janardhana (58%) por lo que el “feedstock” A58 será el empleado en el resto del proceso.

Los resultados obtenidos contribuyen a explicar el comportamiento anómalo del “feedstock” A60. Los parámetros reológicos del “feedstock” A60, como se ha venido comentando, normalmente se salían de la tendencia que mostraban los “feedstocks” A50, A55 y A58. El motivo pudo ser que esta mezcla poseía una carga cerámica muy alta dentro de la zona de carga crítica, esto pudo ocasionar que sus valores salieran de la tendencia observada en el resto de las mezclas. El “feedstock” A60 se caracterizó por su escasa homogeneidad, altos esfuerzo umbral, baja dependencia de la viscosidad con la temperatura y valores de  $n$  muy bajos lo que le confería un carácter pseudoplástico muy marcado que podría llevar a la formación de defectos durante el moldeo. Por este motivo este “feedstock” se descartó para la aplicación del proceso completo.

#### e) Moldabilidad: Índice general Reológico

Para evaluar las propiedades reológicas generales de los “feedstocks”, se calcula el índice general reológico o índice de moldabilidad,  $\alpha_{stv}$ , que se define como:

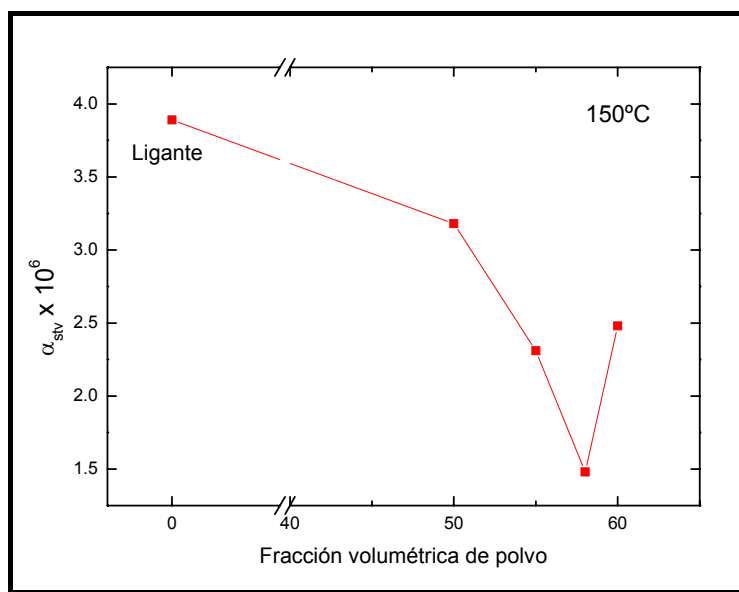
$$\alpha_{stv} = \frac{1}{\eta_0} \frac{\frac{\partial \log \eta}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)}}{\frac{\partial \log \dot{\gamma}}{\partial \left( \frac{1}{R} \right)}} = \frac{1}{\eta_0} \frac{1-n}{Ea/R}$$

donde  $\eta_0$  es la viscosidad de referencia calculada en el presente estudio a 150°C y 1000 s<sup>-1</sup>. Los subíndices s, t y v representan el efecto la sensibilidad a la cizalla, a la temperatura y a la viscosidad respectivamente. Mientras más alto es este índice las propiedades reológicas generales son mejores.

En la figura 4.50 se pueden ver los valores obtenidos para todas las mezclas y el sistema ligante. El sistema ligante presenta el mayor valor indicando una mejor moldabilidad. A medida que incrementa la carga cerámica la moldabilidad disminuye hasta alcanzar una carga  $\Phi_c=0.60$  en la que vuelve a aumentar nuevamente. Este comportamiento es similar al mostrado en la figura 4.49 donde, existe un punto de inflexión en las propiedades reológicas entre 0.58 y 0.60.

Por un lado, es razonable que para las mezclas con menores contenidos sólidos (mezclas A50 y A55) las propiedades reológicas generales sean mejores que para sistemas mas cargados ya que las propiedades son más próximas a las del

ligante puro. Sin embargo, esto no se espera para cargas mayores, como es el caso del “feedstock” A60. Hay que recordar que los estudios realizados revelan que esta mezcla está dentro de la zona de carga crítica por lo que los valores reológicos obtenidos pueden arrastrar un mayor margen de error ya que presentaron más fluctuaciones como consecuencia de una menor homogeneidad producto de una posible separación polvo-ligante acentuada a altas velocidades de cizalla.



**Figura 4.50.-** Variación del índice general reológico ( $\alpha_{stv}$ ) con la carga cerámica

R. Senín<sup>4</sup> obtuvo un comportamiento similar para “feedstocks” de ferritas en el que el índice del ligante puro, basado en PP, era 10.20 y el de las mezclas variaba entre 0.59 y 1.19 al incrementar la carga de polvo presente en las mezclas.

El valor del índice general reológico se puede emplear para comparar las características reológicas generales de un sistema, sin embargo algunos investigadores<sup>50</sup> dudan de su aplicabilidad para sistemas cerámicos ya que no tiene en cuenta otros factores importantes en la etapa de inyección como: la compresibilidad del fluido, el tipo de interacción entre partículas, conductividad, etc.

Tras el estudio reológico de las mezclas se puede concluir que los cuatro “feedstocks” presentan un comportamiento pseudoplástico con viscosidades inferiores a 1000 Pa.s en el intervalo de velocidades de cizalla usualmente alcanzado en CIM, por lo que, desde este punto de vista, son aptas para la etapa de inyección. Las características reológicas de las mezclas, reflejada en los parámetros calculados, varían con el contenido de polvo tendiendo a alejarse de las del ligante puro cuanto

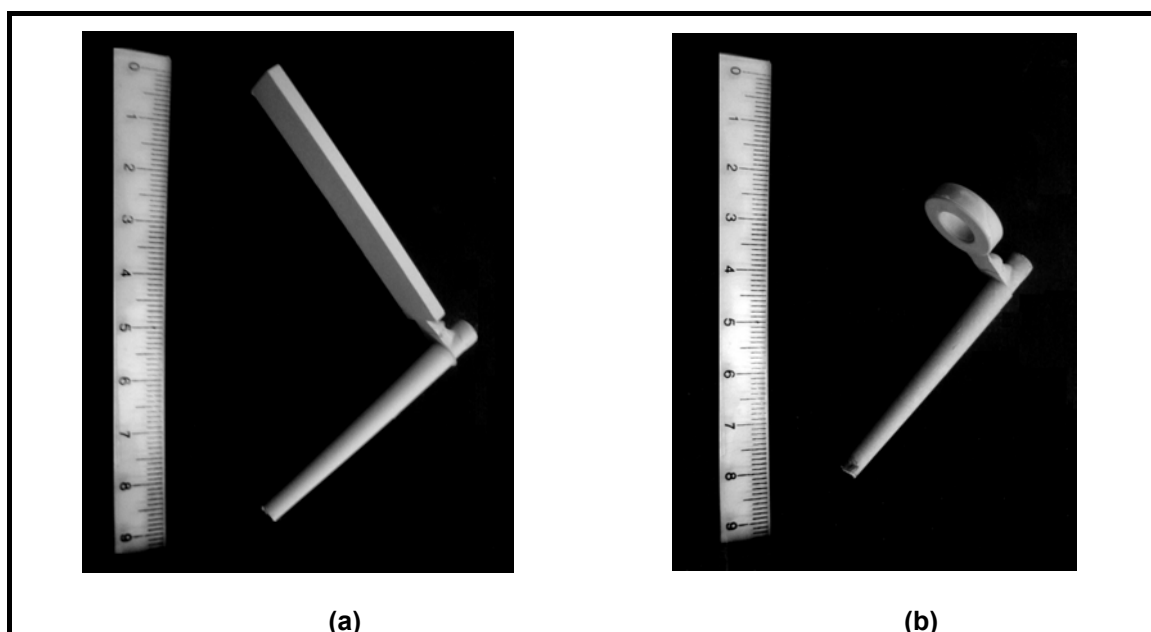
mayor es la carga cerámica. La carga crítica calculada experimentalmente (62%) y mediante modelos reológicos (65%) permite estimar una carga óptima en torno al 58%, cargas superiores a ésta exhiben un punto de inflexión en las propiedades reológicas que podría indicar que se está próximo a la región de carga crítica (mezcla A60).

### 4.3. INYECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS EN VERDE

#### 4.3.1. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE INYECCIÓN

Si bien cada una de las etapas de la tecnología PIM juega un papel importante en el proceso, ya que cualquier defecto generado en cada una de ellas no puede ser corregido en las etapas subsiguientes, es en la etapa de inyección donde se conforma la pieza con una geometría muy próxima a la geometría final por lo que un adecuado control de los parámetros involucrados en esta fase serán de vital importancia para el éxito global del proceso.

La complejidad de la etapa de inyección radica en la gran cantidad de parámetros que hay que controlar para la obtención de piezas en verde libres de defectos. Entre las variables fundamentales de la etapa de inyección se encuentran: **presión, volumen y temperatura**<sup>51</sup>. En este capítulo se han estudiado de manera sistemática estos tres parámetros durante la inyección de los “feedstocks” A50, A55, A58 y A60 para la obtención de piezas de flexión en verde como la mostrada en la figura 4.51, en esta figura también se observan las piezas con forma de toroide a las que se hará referencia eventualmente a lo largo del capítulo.



**Figura 4.51.**-Geometría de las piezas de alúmina inyectadas: (a) flexión; (b) toroides

En primer lugar se han fijado las **temperaturas** óptimas de inyección y del molde basándose en la caracterización térmica del sistema ligante (capítulo 4.1). A continuación se estableció el **volumen de inyección** óptimo mediante el estudio de las curvas de llenado que permitieron observar la variación del peso de la pieza en función del volumen de mezcla inyectado, simultáneamente se monitorizó la presión de inyección durante el llenado. La **presión de inyección** también se varió inyectando las diferentes mezclas a **velocidades de inyección** variables y observando el efecto en las propiedades finales. Una vez determinadas las condiciones óptimas, la **post-presión**, que se había mantenido al mínimo durante el estudio del resto de parámetros, se modificó hasta obtener piezas sin los problemas asociados a una post-presión excesiva o deficiencias tales como rebabas o rechupes.

#### **a) Perfil de Temperaturas del cilindro y temperatura del molde.**

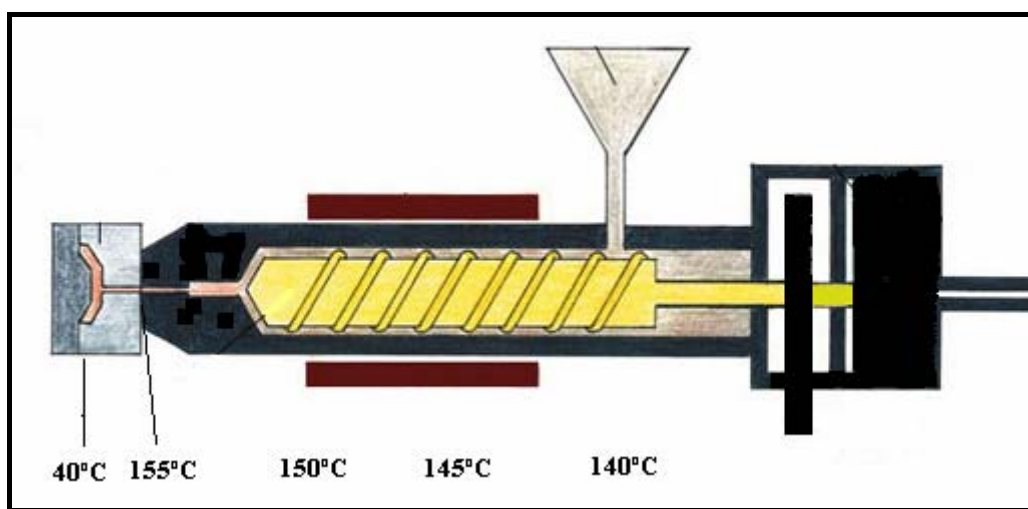
##### Temperaturas del cilindro

Para seleccionar el perfil de temperaturas se tuvieron en cuenta las características térmicas de los componentes orgánicos del “feedstock”, es decir, del polietileno de alta densidad, de la parafina y del ácido esteárico.

En el proceso de moldeo por inyección, se recomienda en general emplear temperaturas tan altas como sea posible para lograr una baja viscosidad y pocas pérdidas de presión. De esta forma se evitan gradientes altos de presión en la cavidad del molde y se reducen los tiempos de llenado. La situación ideal ocurriría si la presión y la temperatura fueran uniformes en cada punto de la cavidad del molde. De esta manera las contracciones en la pieza serían uniformes y no se acumularían tensiones residuales.<sup>52</sup> Esta distribución ideal de presión y temperaturas dentro del molde, es prácticamente imposible ya que existen caídas de presión en la fase de llenado debido a la resistencia al flujo.

Los valores habituales de temperaturas de inyección recomendadas para el procesamiento del polietileno de alta densidad oscilan entre 160 y 240°C.<sup>52</sup> Estos valores varían dependiendo de la presencia y cantidad de aditivos presentes en la formulación. Sin embargo, la formulación empleada en este estudio, en la que un 46% en volumen del sistema ligante está constituido por una cera, hace que la selección del perfil de temperaturas sea un tanto diferente a la comúnmente empleada para un polietileno aditivado. En particular, se ha tenido en cuenta la temperatura de descomposición del componente de bajo peso molecular que inicia alrededor de unos 190°C de acuerdo al

análisis termogravimétrico (apartado 4.1) y la temperatura de fusión del polímero, que de acuerdo al análisis mediante calorimetría diferencial de barrido (apartado 4.1, figura 4.4) es de 120.3°C en la mezcla. De tal forma que se eligió un perfil de temperaturas lo suficientemente alto que estuviera por encima de la temperatura de fusión del polímero y lo suficientemente bajo para evitar la degradación o posibles efectos de exudación en la parafina. De acuerdo a esto se fijó el perfil mostrado en la figura 4.52 en el que se fijó una temperatura de 155°C en la boquilla y se disminuyó de 5 en 5°C hacia la zona de dosificación.



**Figura 4.52.** Perfil de temperaturas empleado durante el proceso de inyección

Es importante destacar que se ensayaron temperaturas más altas (hasta 170°C) logrando sólo ciclos más largos al aumentar los tiempos de enfriamiento y en algunos casos hundimientos en las piezas y rebabas. Hay que recordar que, de acuerdo al estudio reológico, las mezclas son poco sensibles a la temperatura, por lo que no se logran grandes cambios en la viscosidad con la temperatura. Para evitar un gradiente de presiones en la cavidad por el enfriamiento de la pieza se varió la velocidad de inyección con lo que sí se lograron cambios como se verá más adelante ya que la sensibilidad de las mezclas a la velocidad de cizalla es relativamente alta.

#### Temperatura del molde

La temperatura del molde aconsejada para el procesado del polietileno de alta densidad está entre 20-70°C.<sup>52</sup> Una temperatura alta produce piezas con superficies más brillantes y altos grados de cristalinidad evitando la cristalización post-moldeo. Sin

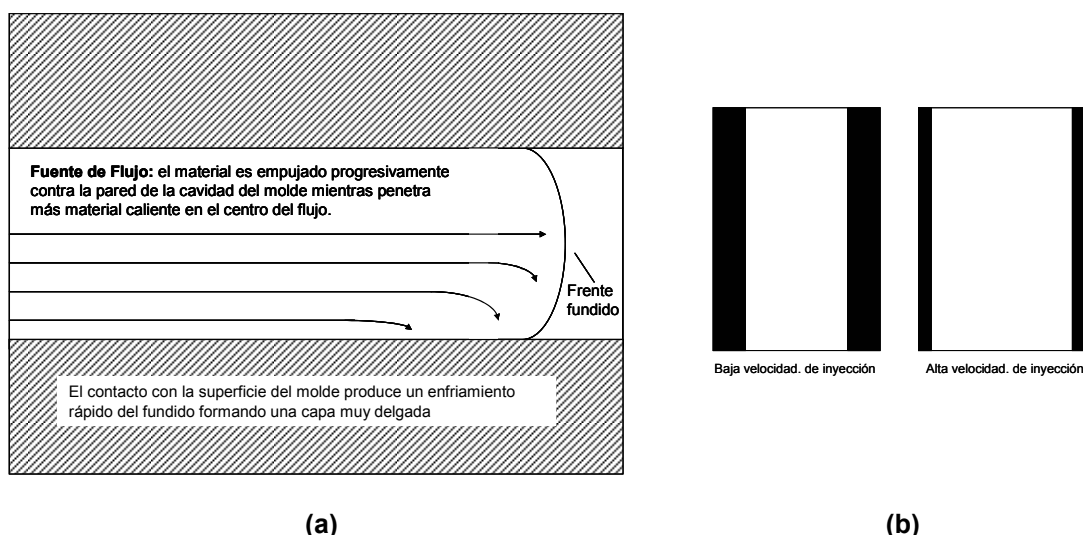


embargo, las temperaturas elevadas dificultan el desmoldeo de la pieza<sup>51,52</sup>. Teniendo en cuenta nuevamente la presencia de un alto contenido de parafina en las mezclas, se evitaron temperaturas del molde superiores o cercanas a la temperatura de fusión de la parafina ( $T_m=56^\circ\text{C}$ ). De hecho, el emplear temperaturas de  $50^\circ\text{C}$  producía pequeñas rebabas, dificultad de desmoldeo y un tacto aceitoso de la pieza producido probablemente por la exudación de la cera.

Al emplear temperaturas de  $30^\circ\text{C}$  se observó una desigualdad en el brillo de la pieza. Se produjo una zona más brillante hacia los bordes y otra más opaca hacia el centro. Esto es como consecuencia de que temperaturas tan bajas provocan un enfriamiento prematuro del fundido impidiendo la correcta transmisión de presión y una excesiva orientación en el material

Durante la fase de llenado, el fundido llena primero los bebederos y luego los canales. Al entrar en la cavidad forma una pequeña burbuja. El material que está en contacto con el molde se enfría rápidamente mientras el núcleo del flujo permanece caliente. Cuando se inyecta más material, la mezcla fluye en esta región, desplazando el material en un frente nuevo. Una parte de este material desplazado forma la próxima capa límite y el próximo núcleo fundido. Es como una burbuja que está hinchada con mezcla caliente desde el centro. La piel de la capa tiene un esfuerzo de cizalla muy bajo y por eso tiene un nivel de orientación molecular muy bajo. La mezcla caliente fluye progresivamente. El calor interno y el generado por la fricción se transfiere a través de una delgada capa. El espesor de esta capa crece hasta establecer el equilibrio entre la entrada de calor y la pérdida de calor. Algunos autores afirman que el espesor de esta capa depende de la velocidad y aseguran que caudales bajos producen capas de mayor espesor como se muestra en la figura 4.53.<sup>51,52</sup>

En el caso del presente estudio esta capa disminuyó al incrementar la temperatura del molde lo que puede deberse a que el efecto de la temperatura del molde sobre este tipo de defectos es similar al del caudal ya que en ambos casos, emplear bajos caudales o bajas temperaturas lo que hace es que haya un enfriamiento mayor de las capas superficiales por el gradiente de temperaturas desde el centro hacia los bordes.



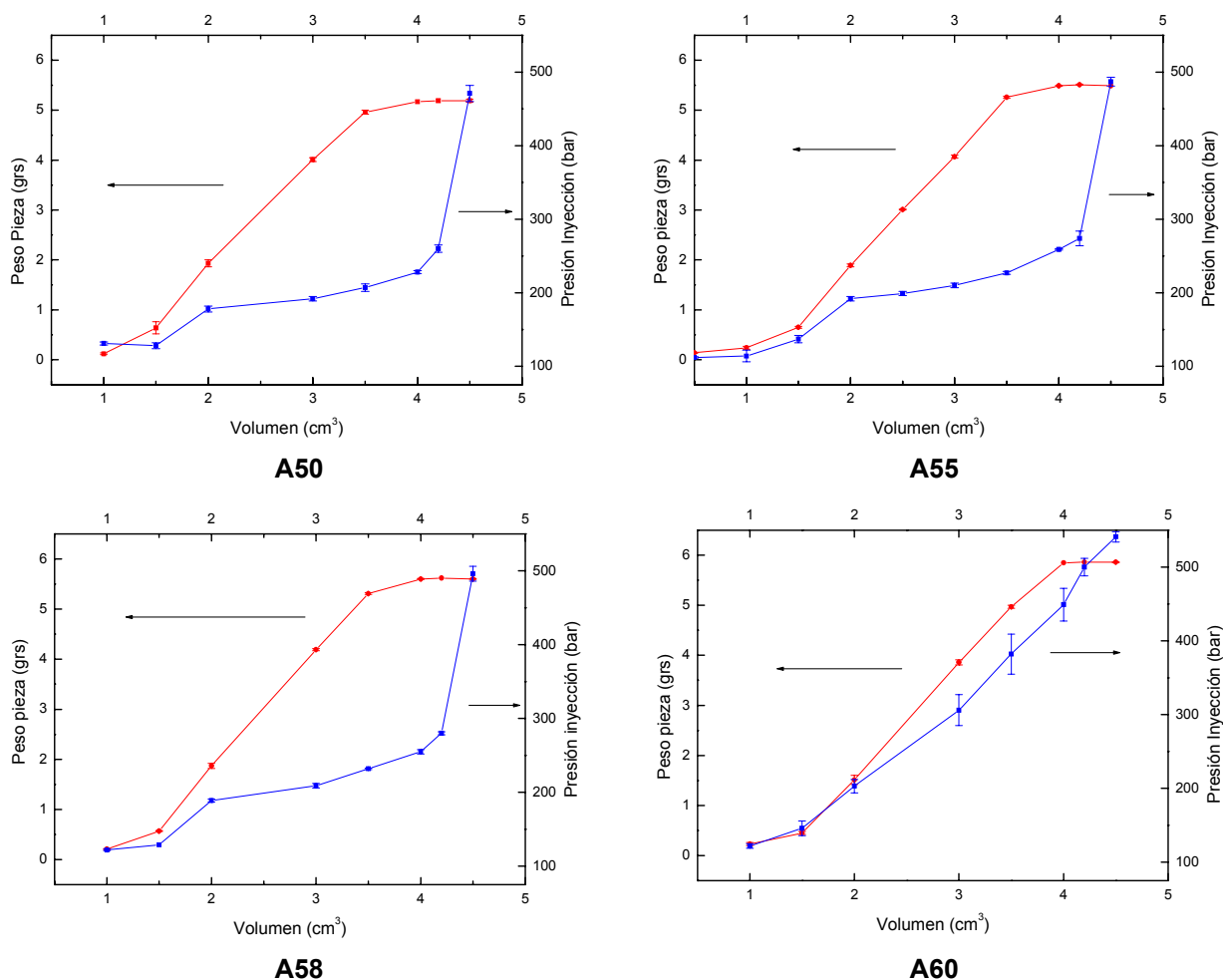
**Figura 4.53.**-Esquema del llenado de la cavidad del molde mostrando: (a) la fuente de flujo y (b) efecto de la velocidad sobre el espesor de la capa de contacto.

La temperatura óptima del molde se fijó en 40°C ya que el desmoldeo de la pieza era sencillo, permitía el enfriamiento de la pieza en un tiempo razonable sin los defectos antes mencionados.

#### b) Volumen de Inyección.

A continuación se determinó el volumen de inyección óptimo. Para ello se fijaron el resto de los parámetros y se analizó la variación del peso de la pieza y de la presión de inyección con el volumen de inyección (curvas de llenado).

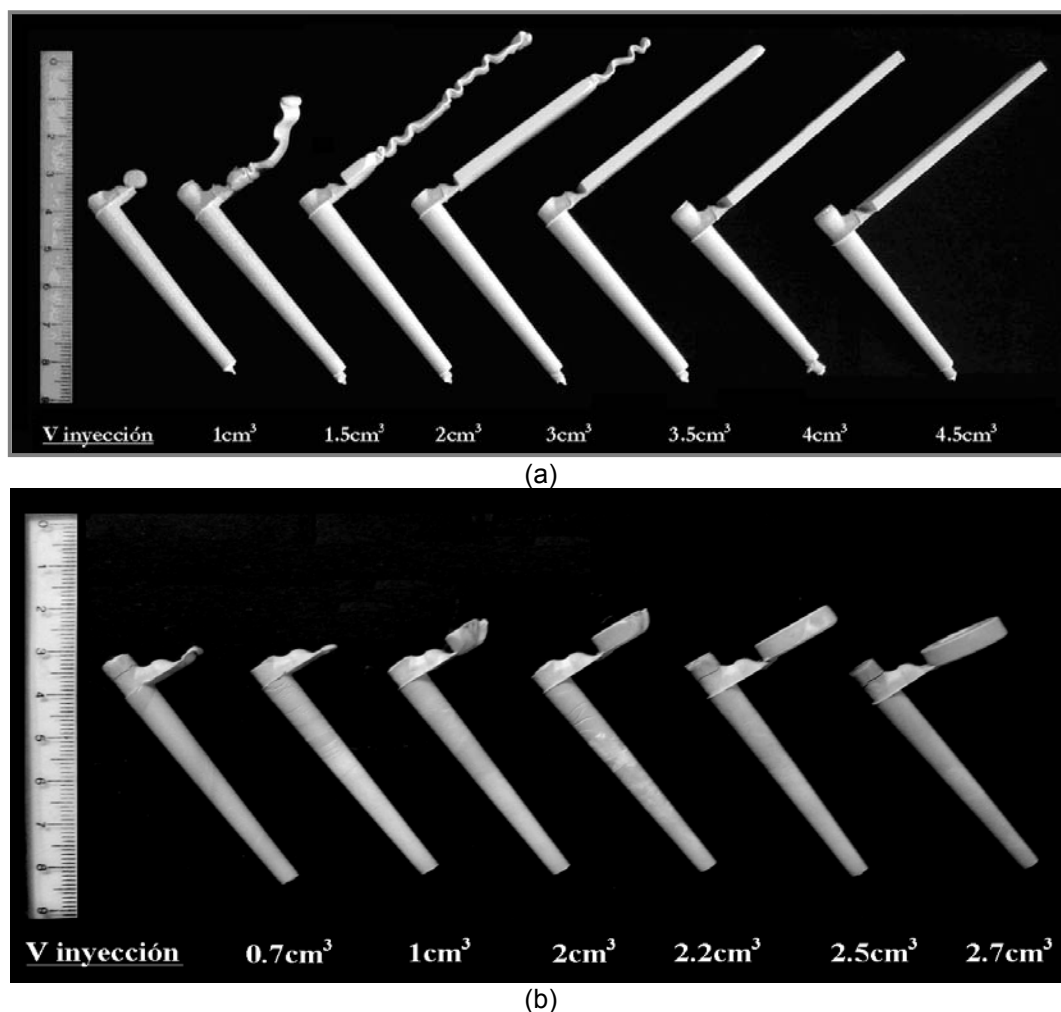
En la figura 4.54 se muestran las curvas de llenado del molde durante el proceso de inyección de los diferentes “feedstocks”. Como se podría esperar, se observa que el peso de la pieza aumenta a medida que lo hace el volumen de inyección hasta llegar a estabilizarse en torno a un valor. Por otro lado la presión de inyección también muestra una tendencia ligeramente ascendente hasta aumentar de forma brusca entre los valores de 4.2 y 4.5 cm<sup>3</sup>.



**Figura 4.54.-**Variación del peso de la pieza y de la presión con el volumen de inyección durante el moldeo de los diferentes “feedstocks”.

En la figura 4.55 se puede observar el llenado progresivo de la cavidad del molde. También se aprecia el llenado de la cavidad para las probetas con forma de toroides. Es importante destacar que el control de las variables del proceso en el caso de las piezas toroidales fue un tanto complicado porque siempre aparecía una grieta o una pequeña burbuja o un hueco interno en el punto opuesto al punto de inyección. Las posibles causas de estos defectos serán explicadas más adelante así como su efecto en las propiedades de las piezas en verde.

Es conveniente que el peso de la pieza sea lo más alto posible para que la densidad en verde también lo sea favoreciendo su resistencia. Por esto, para decidir el volumen óptimo de inyección se tuvieron en cuenta los tres valores más altos de volumen en los que el peso empezó a estabilizarse. Para poder elegir uno u otro se observó el comportamiento de la presión.



**Figura 4.55.-** Llenado progresivo de la cavidad del molde variando el volumen de inyección de: (a) Piezas de flexión; (b) toroides

Durante la fase dinámica del proceso la presión de inyección depende de las características fluidodinámicas del sistema, de la viscosidad del material, de la resistencia al flujo en el interior de la cavidad (en función de la geometría de la pieza) y del régimen de velocidad impuesto. Por lo tanto es una variable dependiente que no se puede programar. En general son preferibles las presiones bajas que sin embargo son suficientes para proporcionar las propiedades, el aspecto y el ciclo de moldeo deseados<sup>51</sup>. En este sentido se observa que durante la inyección de todos los “feedstocks” hay un aumento brusco de presión entre 4.2 y 4.5 cm<sup>3</sup> que sin embargo no se traduce en un aumento del peso de la pieza o mejor calidad de la misma. Adicionalmente, coincidiendo con este aumento súbito de presión la extracción de la pieza y la mazarota se dificultan. Además algunas piezas tienen pequeñas rebabas y la curva de presión de inyección que registra el equipo muestra dos picos. Esto puede

significar que fijando un volumen de  $4.5 \text{ cm}^3$  sólo se obliga al equipo a ejercer una mayor presión para inyectar un volumen que en realidad no se requiere y que lejos de mejorar la calidad de la pieza puede, por el contrario, producir tensiones internas en ésta que empeoren las propiedades del producto final. Wei y colaboradores<sup>56</sup> afirman que el empleo de bajas presiones durante el moldeo por inyección de piezas de alúmina puede permitir producir piezas con propiedades del sinterizado similares a las de piezas producidas a mayores presiones.

Por esta razón se consideró  $4.2 \text{ cm}^3$  como el volumen de inyección más adecuado para llevar a cabo la inyección de los cuatro “feedstocks”.

Un aspecto importante a destacar en la figura 4.56 es el comportamiento de la curva de presión. En todos los datos recogidos aparece la respectiva desviación estándar. Es evidente que la mayor dispersión en los valores de presión se registró para el “feedstock” A60. Este comportamiento indica una menor homogeneidad ya que el “feedstock” entra a presiones o velocidades variables a la cavidad del molde. La heterogeneidad de este “feedstock” ya fue estudiada en capítulos previos y este comportamiento durante la inyección lo confirma.

### **c) Velocidad de Inyección.**

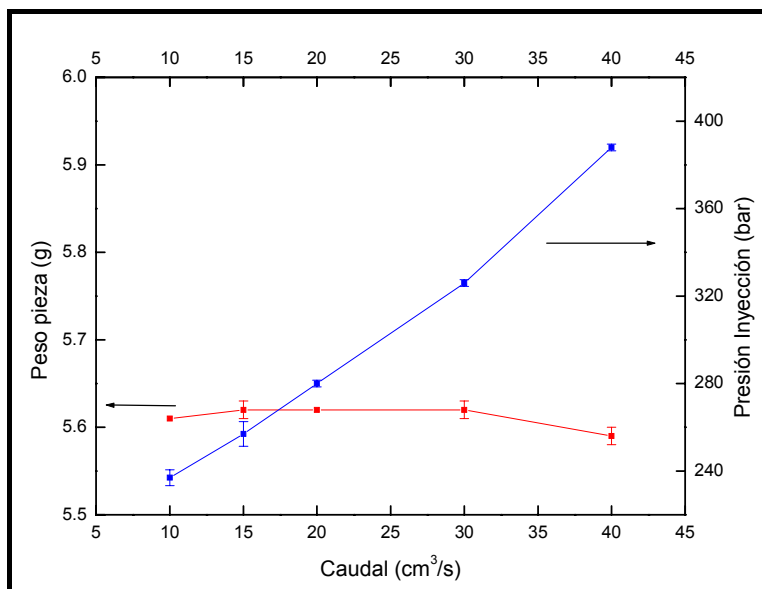
Durante el moldeo por inyección de cerámicos resulta conveniente controlar la velocidad de inyección para lograr un llenado de la cavidad del molde a velocidad constante<sup>53</sup>. En la figura 4.56 se muestra la variación del peso de la pieza y de la presión de inyección con el caudal para el “feedstock” A58. Se observa que, mientras la presión aumenta notablemente con el caudal, el peso de la pieza prácticamente permanece constante.

El caudal y la velocidad de inyección son proporcionales, si se considera éste como el producto de la velocidad por la sección transversal (que se mantiene constante). Existe una clara dependencia de la presión de inyección con la velocidad. En la figura 4.56 la presión aumenta con el caudal o, lo que es lo mismo, con la velocidad de inyección, ya que existe una mayor resistencia al flujo en la boquilla y en la entrada a la cavidad.

Cuanto mayor sea la velocidad de inyección más rápido será el ciclo y menor su costo. Además será mejor el llenado de la zona de la cavidad opuesta al punto de inyección. También mejora el aspecto superficial de la pieza. Sin embargo una velocidad excesivamente alta puede afectar al perfil de flujo conduciendo al indeseado

efecto “jetting” o llenado en forma de gusanillo<sup>22,23,34,51,54</sup>. Se observó que a caudales superiores a 20 cm<sup>3</sup>/s se hacían más notorias las líneas de flujo que pueden constituir posibles planos de fractura redundando en un empeoramiento de las propiedades mecánicas de la pieza. Empleando caudales menores a 20 cm<sup>3</sup>/s las líneas de flujo disminuían pero existían algunos huecos internos en las piezas que probablemente se deban a que el flujo se enfría prematuramente, aumentando la viscosidad y produciendo burbujas durante el llenado.

Mutsuddy<sup>53</sup> obtuvo resultados similares al inyectar piezas rectangulares de alúmina. En el estudio encontró que la cantidad de defectos internos en las piezas aumentaba con la velocidad de inyección.



**Figura 4.56.**-Variación del peso de la pieza y de la presión de inyección con el caudal durante el procesamiento del “feedstock” A58.

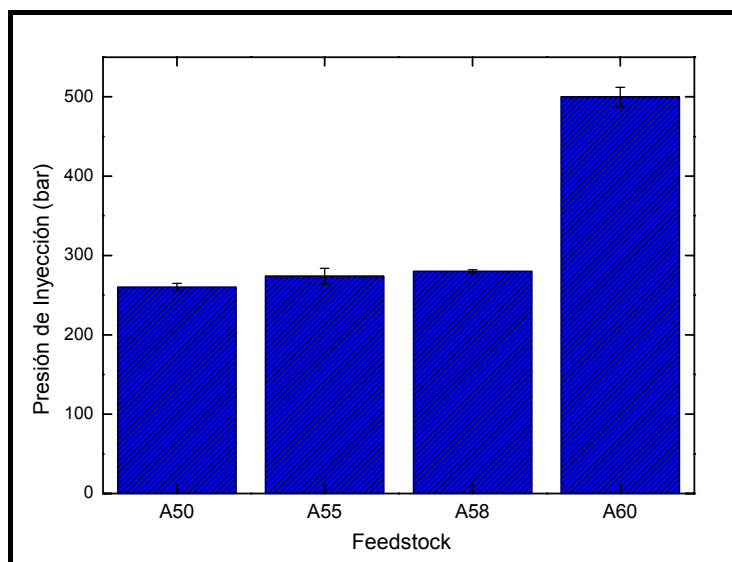
Por todo lo expuesto, se eligió un caudal intermedio, de 20 cm<sup>3</sup>/s, de manera que la velocidad de inyección no fuera muy alta para evitar la generación de problemas de flujo como el “jetting” pero que no fuera muy baja para permitir un buen llenado y evitar contracciones desiguales a lo largo de la pieza como consecuencia de gradientes de temperatura a lo largo de la misma.

Un caso que tuvo que tratarse de forma particular fue el “feedstock” A60. Con las condiciones establecidas para el resto de las mezclas, esta mezcla, a parte de producir piezas con unas líneas de flujo bastante notorias, también ocasionaba huecos

y zonas mate en el extremo opuesto al punto de inyección. Estos dos últimos defectos se atribuyeron a un enfriamiento prematuro del flujo que no permitía el correcto llenado de la cavidad del molde. Por lo que se procedió a aumentar la temperatura de la boquilla a 160°C pero el defecto no desapareció, también se aumentó la temperatura del molde sin ningún efecto positivo. Finalmente el defecto desapareció aumentando el caudal hasta 45cm<sup>3</sup>/s.

Desde el punto de vista reológico, este “feedstock” es más sensible a la velocidad de cizalla que a la temperatura como lo demuestran los valores bajos de energía de activación y del exponente  $n$  de la ley de potencias (tablas 4.15 y 4.17). Por este motivo probablemente el mayor efecto se encontró aumentando el caudal que equivale a una mayor velocidad de cizalla. La curva de viscosidad de este “feedstock” a bajas velocidades de cizalla mostraba viscosidades cercanas al límite aconsejado para CIM. Un aumento del caudal hizo que el proceso ocurriera en una zona de mayor velocidad de cizalla que en la curva de viscosidad (figura 4.42) corresponde a una viscosidad más adecuada que permitió el correcto llenado del molde.

En la figura 4.57 se muestran las presiones de inyección alcanzadas durante el moldeo de los diferentes “feedstocks” con mínima post-presión. Nuevamente se observa la dependencia de este parámetro con las características del fluido. Se observa que la presión aumenta con la carga cerámica como consecuencia de una mayor viscosidad y una mayor resistencia al flujo en la boquilla que hace que haya que ejercer mayor presión durante el proceso. En el caso del “feedstock” A60 hay un aumento abrupto de la presión con respecto al resto de las mezclas lo que se debe al empleo de mayores velocidades de inyección necesarias para lograr un correcto llenado de la cavidad del molde.





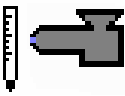
**Figura 4.57.**-Presión alcanzada durante la inyección de los “feedstocks” (con post-presión mínima)

#### d) Post-Presión

Finalmente se aplicó un valor de post-presión tal que contrarrestara los efectos de contracción durante el enfriamiento producida por la cristalización del polietileno y evitara rechupes en la pieza. Se procuró que no fuera muy alta para evitar concentraciones de tensiones y también rechupes. La tabla 4.20 resume las condiciones definitivas empleadas en la etapa de inyección de las piezas de flexión con los diferentes “feedstocks”, en esta tabla se pueden ver las condiciones de post-presión empleadas. Se puede observar que la mayoría de los parámetros se mantuvieron iguales para todas las mezclas excepto en el caso del “feedstock” A60 en el que hubo que variar el caudal para lograr piezas libres de defectos. Es importante destacar que el volumen de inyección de  $4.2 \text{ cm}^3$  al que se ha hecho referencia previamente se calculó como la diferencia entre el volumen de dosificación y el volumen en el punto de conmutación.



**Tabla 4.20.-**Condiciones empleadas en el proceso de inyección de los “feedstocks”: volumen de dosificación ( $V_d$ ), volumen en el punto de conmutación ( $V_c$ ), caudal ( $Q$ ), presión ( $P$ ) y temperaturas.

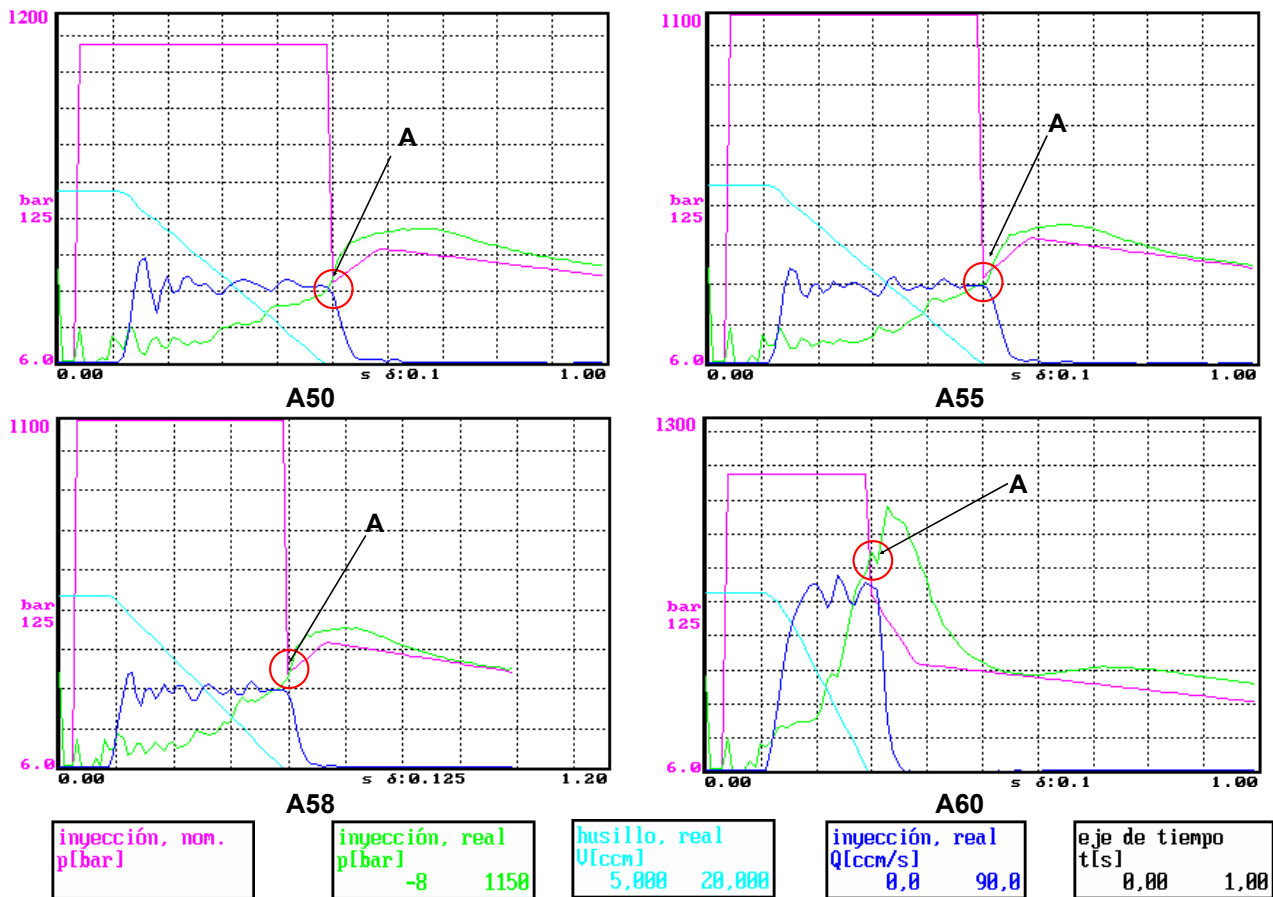
Inyección (1 etapa)		Post-presión		Perfil de Temperaturas (°C)	
Feedstock					
					
		Etapas	Etapas	Etapas	
		1	2	3	
A50	$V_d = 9 \text{ cm}^3$	$Q = 25 \text{ cm}^3/\text{s}$			
A55	$Q = 20 \text{ cm}^3/\text{s}$	$t = 0.10 \text{ s}$	$t = 1.30 \text{ s}$	$t = 0.20 \text{ s}$	
A58	$P = 1100 \text{ bar}$	(tiempo de rampa)	$P = 100 \text{ bar}$	$P = 25 \text{ bar}$	140-145-150-155
A60*	$V_c = 4.8 \text{ cm}^3$	$P = 400 \text{ bar}$	(pto. apoyo 2)	(pto. de apoyo 3)	
		(pto. de apoyo 1)			

\*inyectado con un caudal mayor ( $Q=45 \text{ cm}^3/\text{s}$ )

En la tabla 4.21 se pueden ver los parámetros fijos de la máquina que no fueron modificados durante el estudio.

En la figura 4.58 se muestran las curvas producidas en la inyectora durante el moldeo de los cuatro “feedstocks”. Si se observan las curvas de presión (curva verde) en todos los casos se puede notar una región inicial en la que la presión no varía con el tiempo, esta etapa es conocida como *período muerto*, es el tiempo que transcurre antes de que el material empiece a fluir dentro del bebedero. A continuación ocurre el llenado de la cavidad por lo que la presión empieza a aumentar. Posteriormente el material empieza a enfriarse aunque sigue habiendo un flujo a una velocidad relativamente lenta dentro de la cavidad, aquí entra en juego la post-presión (punto A). Con esta etapa finaliza la etapa de inyección y el husillo retrocede. A continuación el material se enfría. Finalmente el molde se abre con una presión residual aún en la cavidad que se denomina *presión residual del molde*<sup>23</sup>.

v= velocidad      F= fuerza      s= recorrido      t= tiempo      Q= caudal      P= presión      V= volumen



**Figura 4.58.**-Curvas de presión (P), caudal (Q) y volumen (V) en función del tiempo registradas por la máquina durante la inyección de los “feedstocks”

Finalmente, también se inyectó el “feedstock” A58 a mayor presión (1020 bar) para estudiar su efecto en las propiedades de las piezas en verde, a las piezas inyectadas a mayor presión se hará referencia como piezas A58<sub>p</sub>. La mayor presión se alcanzó mediante el empleo de mayores caudales (45 cm<sup>3</sup>/s).

### 4.3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS EN VERDE.

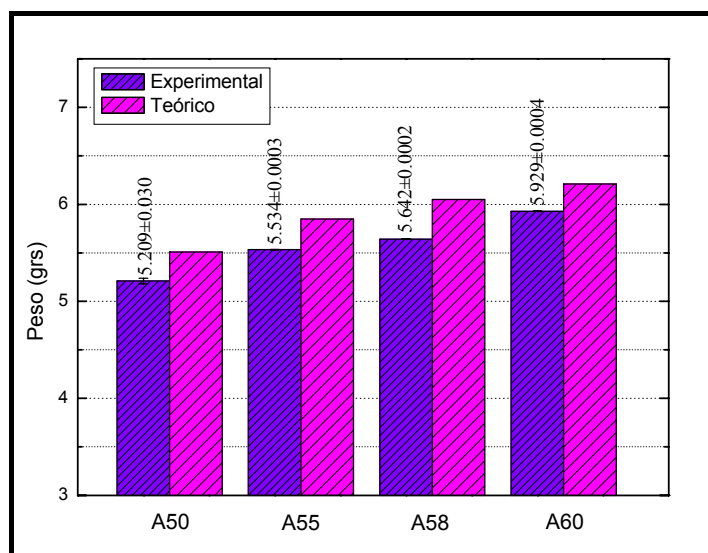
Tras la etapa de inyección se realizó una caracterización de las piezas en verde que consistió en determinar su densidad y obtener radiografías para evaluar la presencia de defectos, análisis de la microestructura para evaluar la homogeneidad de las piezas y cálculo de la resistencia en verde.

#### a) Densidad.

En la figura 4.59 se muestra el peso de las piezas obtenidas empleando los diferentes “feedstocks”. También se muestra el valor teórico del peso calculado mediante el producto del volumen de la pieza por la densidad obtenida mediante la regla de las mezclas.

Por un lado se observa que el peso experimental aumenta con el contenido de alúmina, esto es lógico si se tiene en cuenta que la alúmina es el componente de mayor densidad en la mezcla y en la medida que aumente su contenido lo debería hacer el peso del compacto.

Adicionalmente se observa que el peso experimental de las piezas se encuentra ligeramente por debajo del peso teórico. Por otro lado, la desviación de las medidas es mínima lo que indica una buena homogeneidad de los “feedstocks” inyectados y la estabilidad de las condiciones del proceso.



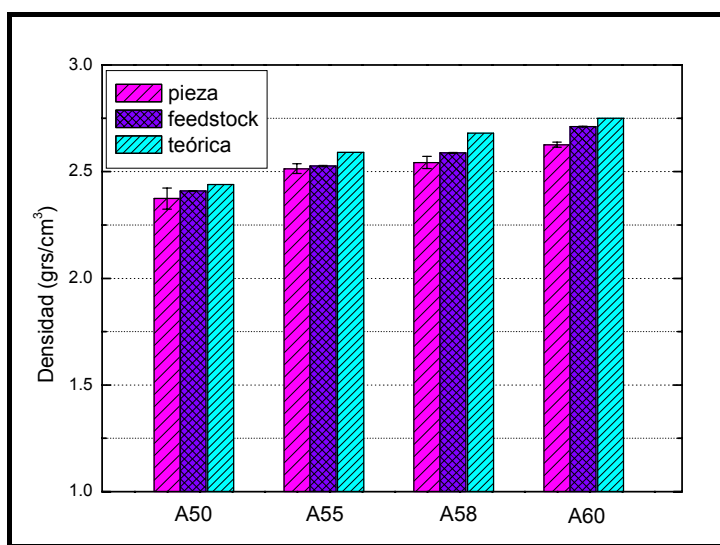
**Figura 4.59.**-Peso experimental y peso teórico (obtenido a partir de la regla de las mezclas) de las piezas empleando los diferentes “feedstocks”

En la figura 4.60 se pueden ver las densidades de las piezas en verde calculadas mediante el método de arquímedes y las densidades de los “feedstocks” con las que fueron fabricadas obtenidas mediante un picnómetro de helio. También se refleja la densidad teórica del “feedstock” calculada a partir de la regla de las mezclas.

En concordancia con el comportamiento obtenido en el peso experimental de las piezas, la densidad también aumenta con el contenido de alúmina.

También se puede ver que las densidades de las piezas se encuentran ligeramente por debajo de la densidad del “feedstock”. En el caso de las piezas elaboradas con el “feedstock” A60 la diferencia entre la densidad de la pieza y del “feedstock” es la mayor exhibida. Mientras menor sea la diferencia entre las densidades del “feedstock” y de las piezas, menor será la porosidad de las mismas. Por esto, las diferencias encontradas pudieran indicar la presencia de porosidad en las piezas. El caso más palpable es el de las piezas elaboradas con la mezcla A60 lo que puede deberse al comportamiento reológico de este “feedstock” estudiado en capítulos previos que lo situaban cerca del límite aconsejado para CIM. Al tener la viscosidad más alta de todos los “feedstocks” estudiados, el control de los parámetros de inyección, para lograr un correcto llenado del molde fue más complicado. Esto pudo hacer que el flujo viscoso dentro de la cavidad produjera algunas burbujas internas que permanecieron en la pieza como porosidad.

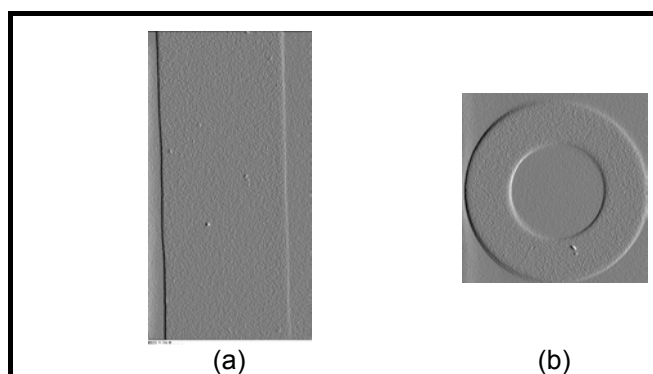
La diferencia entre las densidades y pesos experimentales y teóricos es muy ligera lo que indica que la geometría se reproduce correctamente y que las piezas en verde poseen una porosidad muy baja.



**Figura 4.60.**-Densidad experimental de las piezas en verde y del “feedstock” y densidad teórica del “feedstock” calculada mediante la regla de las mezclas.

**b) Radiografías**

Esta técnica permite observar defectos internos por diferencias de contrastes en la imagen. Las zonas oscuras corresponderían a zonas de menor densidad que pudieran ser huecos o impurezas y las más claras a las zonas más densas. En la figura 4.61 se observan las radiografías en verde de los toroides y de las piezas de flexión inyectadas con el “feedstock” A58. En ambos casos la imagen es homogénea, no hay diferencias de color por lo que puede decirse que la presencia de defectos es nula. Sin embargo se esperaba observar una zona más oscura en la zona opuesta al punto de inyección de los toroides pero no se observó. Lo que puede deberse a que dicho hueco es prácticamente imperceptible y solo se puede ver al romper la pieza o al analizar los resultados de la densidad de la pieza.

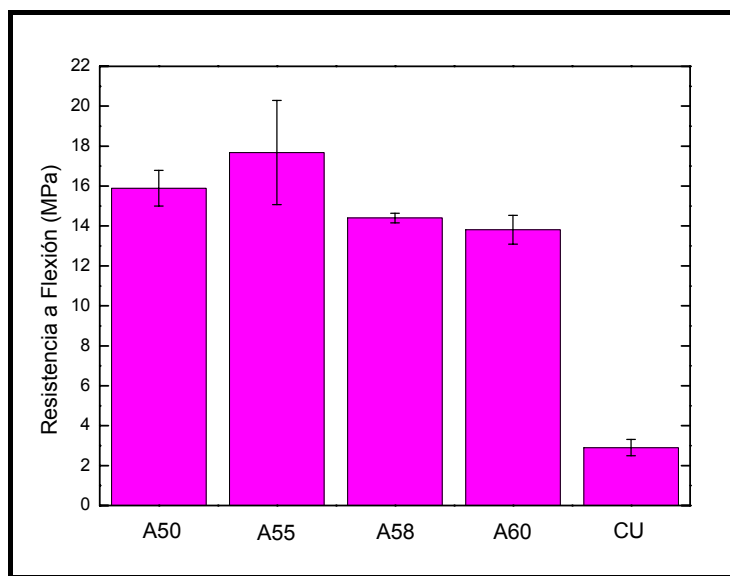


**Figura 4.61.**-Radiografías de las probetas de flexión y toroides en verde

**c) Resistencia en verde**

En la figura 4.62 se muestra el valor de la resistencia a flexión en tres puntos de las piezas en verde e inyectadas con diferentes cargas de polvo. La resistencia de todas las piezas es prácticamente la misma (15 MPa). Si bien es cierto que para las piezas producidas con un 55% en volumen de carga el valor de resistencia es ligeramente más alto, la dispersión de las medidas es también mayor por lo que no se puede decir que la variación en la carga cerámica conduzca a variaciones importantes en la resistencia en verde de las piezas inyectadas. Wu *et al.*<sup>28</sup> obtuvieron resistencias en verde de 11 MPa en piezas de alúmina inyectadas con un sistema ligante formado por polipropileno, cera parafina y ácido esteárico en una proporción en peso de 25:70:5. El alto contenido de cera de este sistema ligante puede ser el motivo de una resistencia en verde inferior a la obtenida en el presente estudio, aún teniendo en cuenta que el polímero es polipropileno.

Por otro lado se puede ver la baja resistencia a flexión de las piezas de alúmina compactada producto de la baja cohesión entre las partículas.



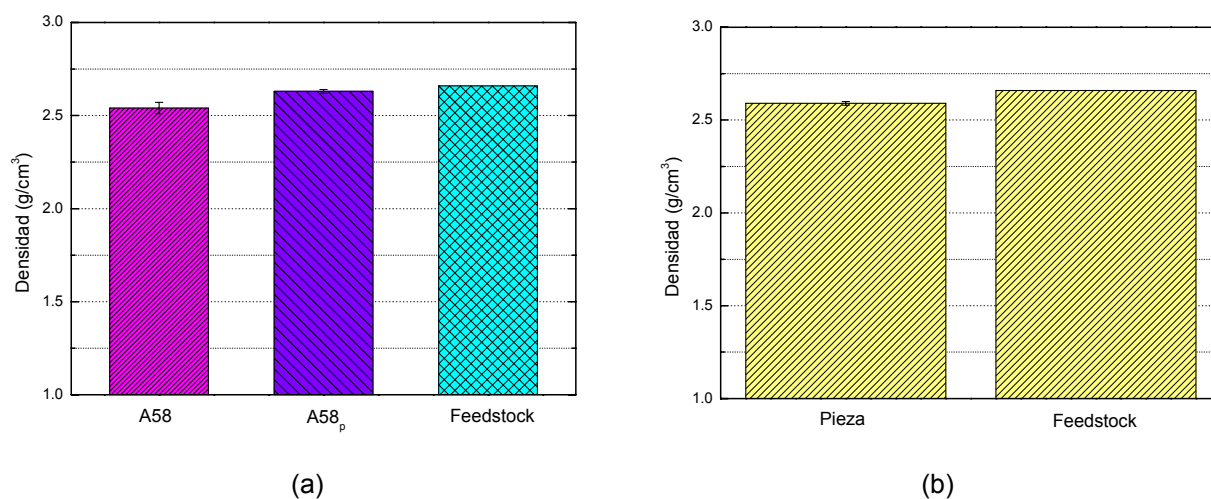
**Figura 4.62.**-Resistencia a flexión en tres puntos de las piezas en verde inyectadas con diferentes cargas de polvo y compactadas uniaxialmente (CU)

Como se mencionó anteriormente, el “feedstock” A58 se inyectó a mayor presión para evaluar su efecto en las propiedades en verde. En la figura 4.63 se observan los pesos de las piezas obtenidas inyectando este “feedstock” con las condiciones iniciales de baja presión (A58), con una mayor presión de inyección (A58<sub>p</sub>) y su respectivo peso teórico. Se puede observar que en ambos casos las desviaciones en las medidas del peso experimental son mínimas lo que se atribuye nuevamente a la homogeneidad del “feedstock” empleado en la producción de las piezas. Por otro lado, al emplear mayores presiones (piezas A58<sub>p</sub>) se observa un incremento en el peso de la pieza acercándose éste más al peso teórico. Adicionalmente, la densidad muestra un comportamiento similar al del peso, en el que ésta aumenta para las piezas A58<sub>p</sub> acercándose más a la densidad del “feedstock” que las piezas A58. En cuanto a la resistencia en verde, ésta aumentó al emplear una presión de inyección mayor siendo de 20 MPa. Dichos valores de resistencia se acercan más a aquellos obtenidos por Herranz empleando un “feedstock” con un sistema ligante basado en HDPE y PW y una carga metálica del 68% en volumen.<sup>55</sup>

Este análisis podría llevar a decantarse a priori por el empleo de mayores presiones de inyección. Sin embargo, como se verá en el capítulo de sinterización, mientras las piezas A58<sub>p</sub> en verde poseen mayores densidades y resistencia que las

piezas A58, no ocurre así con las piezas sinterizadas donde las mejores densidades y resistencias se obtienen para las piezas inyectadas con presiones más bajas (piezas A58). Wei y colaboradores<sup>56</sup> obtuvieron resultados un tanto diferentes en los que encontraron que la presión de inyección no tenía una influencia significativa ni en la densidad en verde, ni en la densidad del sinterizado ni en la resistencia a flexión de piezas rectangulares de alúmina obtenidas vía CIM.

En cuanto a los toroides, hay que destacar que se alejan un 7% del peso teórico en comparación al 4% de desviación que presentaron las piezas de flexión. Esto puede deberse a la imposibilidad de llenar todo el volumen de la cavidad por el defecto comentado anteriormente. Lo que se ve reflejado más claramente en la densidad (figura 4.63) donde la diferencia de la teórica con la experimental es apreciable lo que indica una cierta porosidad en las piezas. Esto puede deberse al defecto producido en las piezas comentado previamente que consistía en un pequeño hueco interno en la zona donde convergían los dos frentes de flujo. Dicho defecto se denomina *efecto Diesel* y es un problema meramente de ventilación del molde. Ocurre porque los dos frentes de flujo se encuentran y queda aire atrapado entre ellos. Este aire no puede escapar y es comprimido y calentado exageradamente produciendo los defectos observados en las piezas.<sup>51,52</sup>



**Figura 4.63.**-Densidad de: (a) piezas de flexión y (b) toroides.



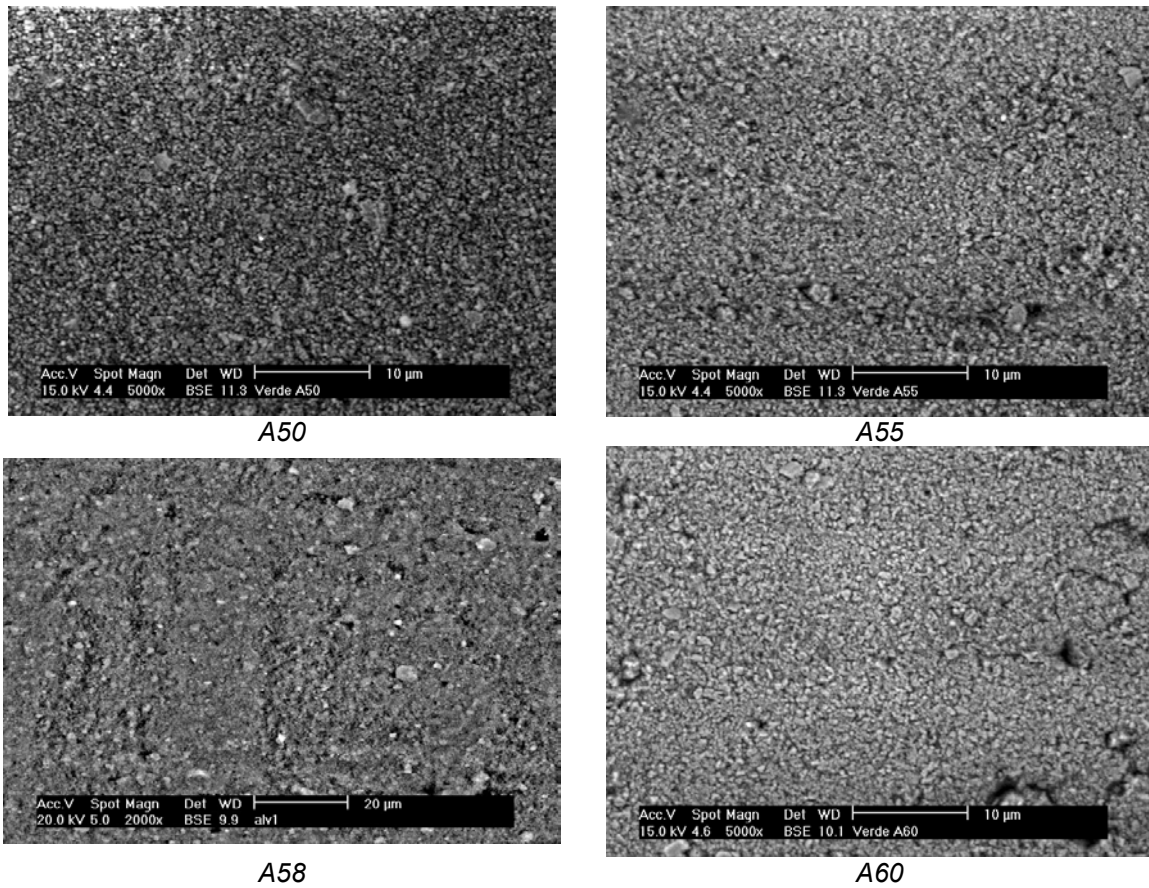
#### **d) Microestructura.**

Se obtuvieron imágenes de las piezas en verde mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). El objetivo era ver la correcta distribución del polvo en la matriz de ligante.

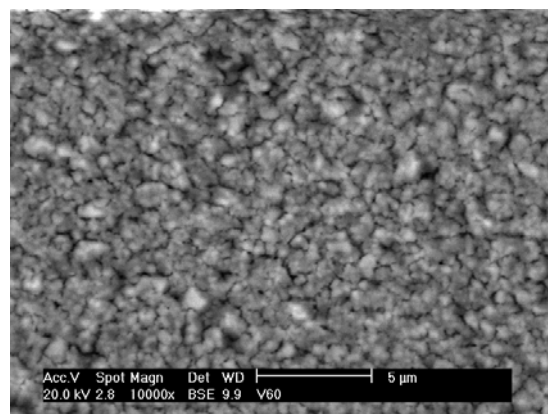
En la figura 4.64 se observan las imágenes en verde de las piezas de flexión producidas con diferentes cargas de alúmina. Estas fueron obtenidas empleando el detector de electrones retrodispersados que permite apreciar las fases presentes en la imagen y su distribución. En las micrografías se pueden observar dos contrastes: uno de color más claro, correspondiente a la alúmina y otro de color oscuro correspondiente al componente orgánico. La distribución de la alúmina en la matriz de ligante es bastante homogénea en casi todos los casos y no se observan aglomerados. Sin embargo, a medida que se incrementa la carga aparecen algunas zonas carentes de ligante, esto es especialmente patente en las piezas fabricadas con el “feedstock” A60.

Una imagen de una pieza obtenida a mayores aumentos con este “feedstock” (figura 4.65) revela una microestructura en la que prácticamente todas las partículas de alúmina están en contacto unas con otras apreciándose con dificultad la matriz orgánica lo que pudiera contribuir a afianzar los resultados obtenidos mediante el estudio reológico que llevaron a concluir que este valor de carga de alúmina está próximo a la carga crítica de polvo.

Los resultados obtenidos tras esta etapa, revelan que, en general, las piezas en verde poseen una porosidad muy baja reflejado en sus buenas densidades con desviaciones muy ligeras de la teórica. Sus buenas propiedades en verde y la ausencia de defectos es, en parte atribuible a una dispersión homogénea del polvo en la matriz orgánica.



**Figura 4.64.-** Micrografía electrónica de barrido de una pieza de flexión en verde producida con diferentes cargas de alúmina.



**Figura 4.65.-** Micrografía electrónica de barrido de una pieza de flexión en verde producida con el "feedstock" A60.

## 4.4 ELIMINACIÓN DEL LIGANTE

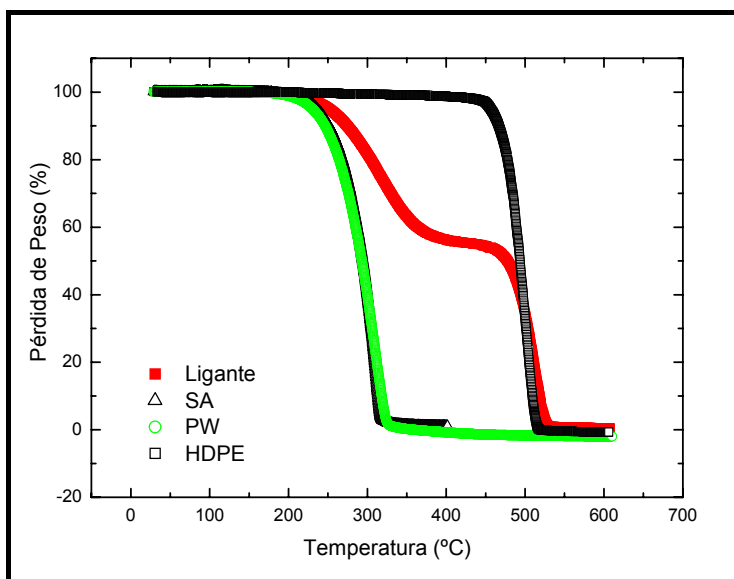
Después del moldeo por inyección la siguiente etapa fue la eliminación del sistema ligante que sirvió como vehículo orgánico durante el moldeo de la pieza. Para ello se emplearon dos técnicas: (i) la eliminación térmica y (ii) la extracción con disolventes seguida de un ciclo térmico. La eliminación del ligante se realizó sobre piezas de flexión. Inicialmente, para el diseño de los ciclos se emplearon las piezas obtenidas con el “feedstock A58”. Posteriormente se realizaron los ajustes necesarios para las piezas con distinta carga de polvo.

### 4.4.1 Eliminación Térmica

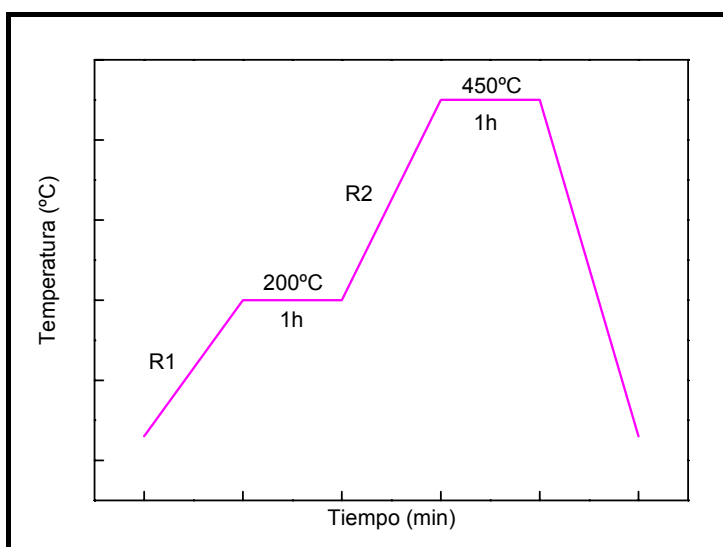
Para el diseño del ciclo de eliminación térmico fue necesario evaluar la descomposición del ligante mediante análisis termogravimétrico. La figura 4.66 muestra la pérdida de peso frente a la temperatura del ligante y de sus componentes puros. Como se ha descrito previamente, los componentes del ligante se descomponen en una sola etapa: la descomposición de la parafina y el ácido esteárico se inicia en torno a 200°C mientras la del HDPE empieza a 450°C. El sistema ligante, compuesto por ellos, se elimina en dos etapas y en un intervalo muy amplio de temperaturas. La primera etapa, correspondiente a la descomposición de los componentes de bajo peso molecular, se inicia aproximadamente a 200°C y la segunda, correspondiente a la descomposición del HDPE, ocurre a 450°C. Esta es una de las ventajas de emplear sistemas ligantes multicomponentes ya que permiten una descomposición progresiva durante la eliminación. Mientras la parafina y el ácido esteárico se eliminan, dejando una porosidad abierta en el compacto, el polímero remanente mantiene las partículas unidas permitiendo la retención de forma de la pieza durante esta primera etapa.<sup>22</sup>

En base a este estudio se diseñó un ciclo de eliminación térmica inicial en el que se consideró fundamental la ubicación de, al menos, dos mesetas a las temperaturas en las que se inicia cada etapa, o donde ocurren las pérdidas más bruscas de peso, es decir, a 200 y 450°C respectivamente. La figura 4.67 muestra el modelo de ciclo empleado, en el que se varió la velocidad de las rampas R1 y R2 como puede verse en la tabla 4.22. Inicialmente se realizó un ciclo con velocidades altas (R1 y R2) con el que se obtuvieron piezas con múltiples defectos como ampollas, grietas transversales y longitudinales y levantamiento de capas superficiales. Estos defectos, pese a que eran previsibles por las velocidades altas empleadas sirvieron

como punto de partida para evaluar posibles mejoras mediante la modificación de las velocidades R1 y R2.



**Figura 4.66.-** Pérdida de peso frente a la temperatura del sistema ligante y sus componentes



**Figura 4.67.-** Modelo del ciclo térmico empleado

El siguiente paso fue ralentizar la rampa R2 disminuyendo la velocidad (ciclo 2). Esta decisión se basó en el hecho de que a partir de 200°C se inicia la descomposición de la PW y el SA. Una de las etapas críticas durante la descomposición del sistema ligante es la eliminación de los compuestos de bajo peso

molecular ya que el mecanismo de eliminación es por evaporación, éstos no sufren procesos de escisión de cadena como los polímeros y la pérdida de peso en esta etapa ocurre como consecuencia de la difusión de los componentes hacia la superficie del compacto o hacia la interfase líquido-vapor donde se evaporan. Al emplear velocidades R2 altas se produjeron burbujas en las piezas. El realizar un calentamiento rápido pudo ocasionar que la concentración local de componentes volátiles excediera la concentración crítica a una determinada temperatura o, lo que es lo mismo, que la presión de vapor del componente volátil superara la presión atmosférica por lo que la parafina entró en ebullición en todo el volumen de la pieza causando la evolución espontánea del gas con acumulación de presión dentro del compacto conduciendo a la formación de los defectos mencionados<sup>57</sup>. La disminución de la velocidad de este segmento produjo mejoras en los compactos. Hasta llegar a una velocidad que se consideró la mínima donde, pese a que persistían defectos menores, las burbujas habían disminuido.

**Tabla 4.22.**-Ciclos térmicos ensayados: velocidad de la rampas 1, 2 y 3 (R1, R2 y R3) y temperaturas de las mesetas 1, 2 y 3 (M1, M2 y M3).

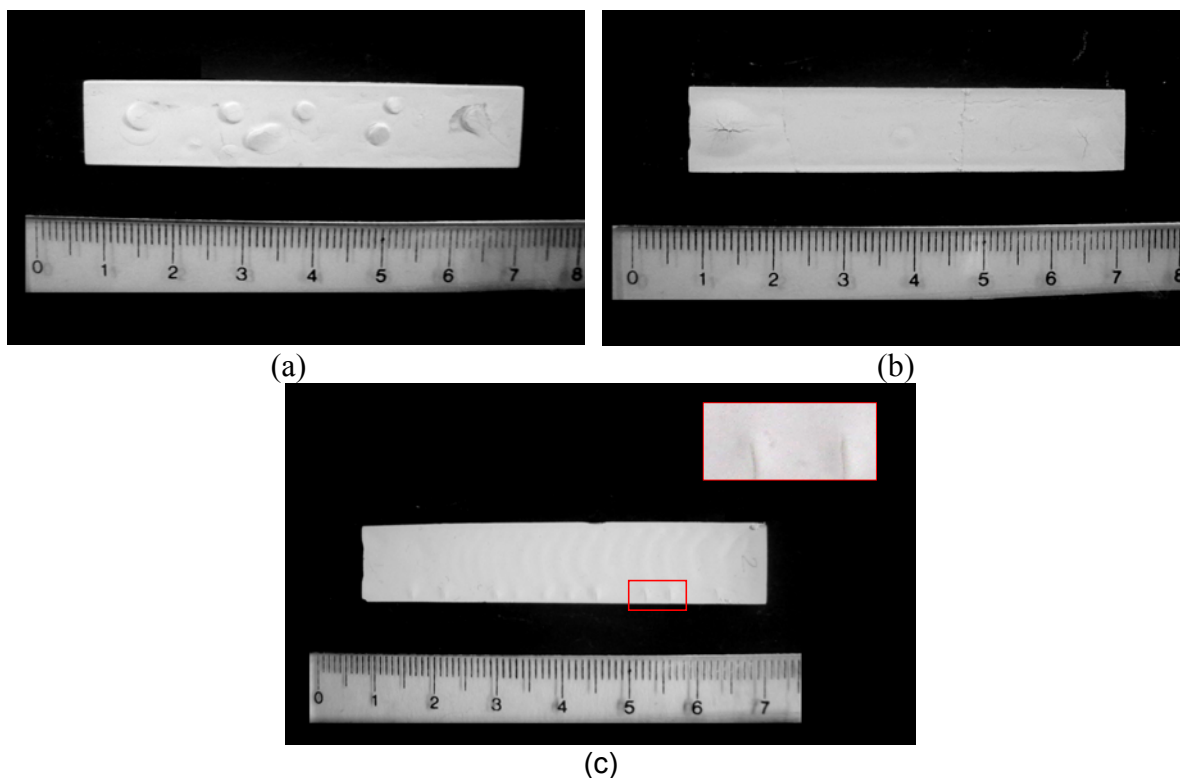
Ciclo	R1 (°C/min)	M1 (°C)	R2 (°C/min)	M2 (°C)	R3 (°C/min)	M3 (°C)	Tipo de defecto producido
1	5	200	5	450	-	-	Múltiples ampollas, grietas y hundimientos
2	5	200	2	450	-	-	Ampollas, grietas y hundimientos
3	5	200	1	450	-	-	Ampollas y grietas dispersas
4	5	200	0.5	450	-	-	Algunas ampollas, grietas al azar
5	2	200	0.5	450	-	-	Grietas al azar
6	1	200	0.5	450	-	-	Grietas al azar
7	1	190	0.5	450	-	-	ok
8	2	190	0.5	450	-	-	Grietas
9	1	190	0.5	450	1	550	ok

A continuación se procedió a modificar el primer segmento para evaluar la posibilidad de mejoras mediante la disminución de la velocidad R1. Si bien es cierto que el análisis termogravimétrico mostrado en la figura 4.66 no revela una pérdida de peso importante en esta etapa hay que tener en cuenta que durante el calentamiento están ocurriendo cambios de fase en los componentes (fig. 3.2). Por esto la velocidad

no debe ser muy alta para que no haya la acumulación de presión antes mencionada pero tampoco debe ser tan lenta como R2 para que no ocurra una distorsión del compacto por el flujo viscoso y la expansión térmica del ligante. Los mejores resultados se obtuvieron empleando una velocidad de 1°C/min ya que velocidades inferiores producían grietas en los bordes de las piezas. Hay que destacar que uno de los ciclos ensayados incluía una nueva meseta a 120°C (no reflejado en la tabla) considerando que a esta temperatura se iniciaba la fusión del polietileno pero los defectos se acentuaron y no sólo aparecieron grietas en los bordes sino que también había grietas centrales probablemente producto de una distorsión por las causas antes mencionadas. Una modificación que produjo mejoras en los resultados fue bajar la temperatura de la meseta M1 hasta 190°C (ciclo 7), las piezas sometidas a este ciclo tenían una buena apariencia superficial.

Otra de las variantes introducidas en los ciclos fue recubrir las piezas con una pequeña capa de alúmina. La intención era ayudar al calentamiento uniforme del compacto y prevenir su distorsión. La extracción por capilaridad ayuda a eliminar el ligante a temperaturas más bajas donde hay menos distorsión y los esfuerzos térmicos son menores. Sin embargo no se obtuvieron mejoras, las piezas mostraron un cierto hundimiento y en algunos casos ampollas. La figura 4.68 resume el tipo de defectos producidos durante la etapa de eliminación térmica.

Finalmente se incluyó una rampa más hasta 550°C para garantizar la descomposición total del ligante ya que los contenidos residuales de carbono inhiben la sinterización y empeoran las propiedades del sinterizado<sup>26,58</sup>. En este caso la velocidad no fue tan crítica como la establecida en R2 ya que a partir de 450°C se descompone el HDPE cuyo mecanismo es mediante degradación térmica y oxidativa. Este tipo de degradación ocurre uniformemente sobre todo el volumen de la fase polimérica. Los productos de la degradación también difunden hacia la superficie de la pieza o hacia la interfase líquido-vapor donde se evaporan. La presencia de oxígeno, considerando que la eliminación se realizó en atmósfera de aire, hizo que también pudiera ocurrir degradación oxidativa en cuyo caso la evolución del proceso depende de la difusión del oxígeno en el ligante y ocurre desde la superficie hacia el centro de la pieza<sup>59</sup>. Estos mecanismos son más graduales que en el caso de los componentes de bajo peso molecular por lo que con la inclusión de la meseta a 450°C se garantizó la ausencia de defectos en las piezas pese al empleo de una mayor velocidad R3.



**Figura 4.68.**-Defectos generados durante la etapa de eliminación térmica: (a) Ampollas, (b) Grietas y ampollas, (c) Grietas laterales

El ciclo térmico que dio mejores resultados se designa en la tabla como ciclo 9 y tiene una duración de 18 horas. En general, en la eliminación térmica de piezas cerámicas moldeadas por CIM se emplean tiempos similares o incluso mayores<sup>4,60</sup>. Son diferentes las variables que afectan al proceso como tamaño y distribución de partículas, conductividad térmica del material, tipo de sistema ligante empleado, etc<sup>22,61</sup>.

A continuación, con la finalidad de conseguir menores tiempos de eliminación y obtener piezas en marrón libres de defectos se procedió a ensayar un ciclo combinado de disolventes seguido de un ciclo térmico.

#### 4.4.2. Eliminación con Disolventes.

Una eliminación rápida con mínima producción de defectos y buena precisión dimensional tiene que ver con la creación de poros en zonas inicialmente rellenas por el ligante cuando parte del ligante aún se encuentra en estado sólido. Por eso el siguiente paso fue aplicar un ciclo combinado de extracción con disolventes seguido de un ciclo térmico. Con este tipo de técnicas la apertura de poros ocurre mientras

parte del ligante, en este caso el HDPE, aún se encuentra en estado sólido lo que permite la retención de forma sin sacrificar la velocidad o el tiempo de eliminación.<sup>22</sup>

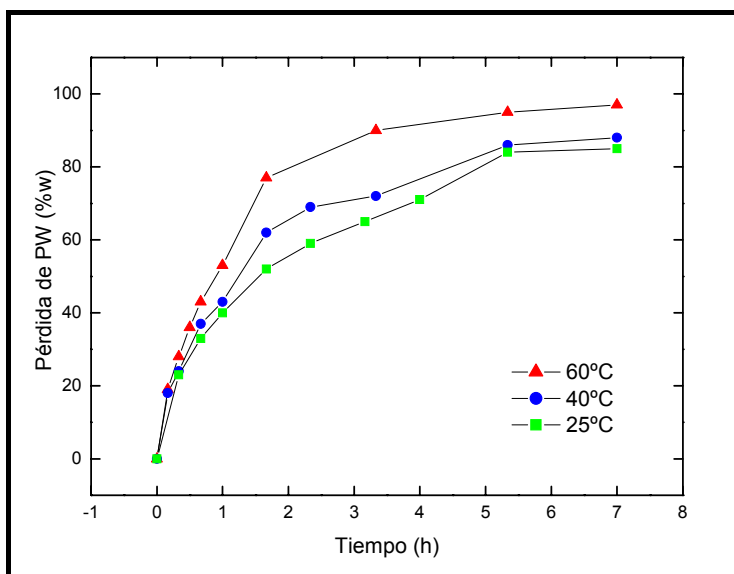
Para este estudio, como se explicó en la parte experimental se empleó n-heptano ya que posee un parámetro de solubilidad similar al de la parafina y al ácido esteárico por lo que estos componentes son solubles en él, mientras que el HDPE es insoluble lo que es favorable para que se produzca la apertura de poros antes mencionada cuando el polímero aún está sólido

Se introdujeron las piezas durante tiempos variables en el disolvente a diferentes temperaturas y se registró la pérdida de peso. La figura 4.69 muestra la evolución de la disolución de la parafina con el tiempo a diferentes temperaturas. A tiempos cortos de inmersión el porcentaje de parafina eliminada aumenta rápidamente y transcurrido el tiempo comienza a ralentizarse hasta estabilizarse (en torno a 5h). Este comportamiento se observa claramente en la figura 4.70 donde se representan las velocidades de eliminación obtenidas de las pendientes de las curvas de eliminación.

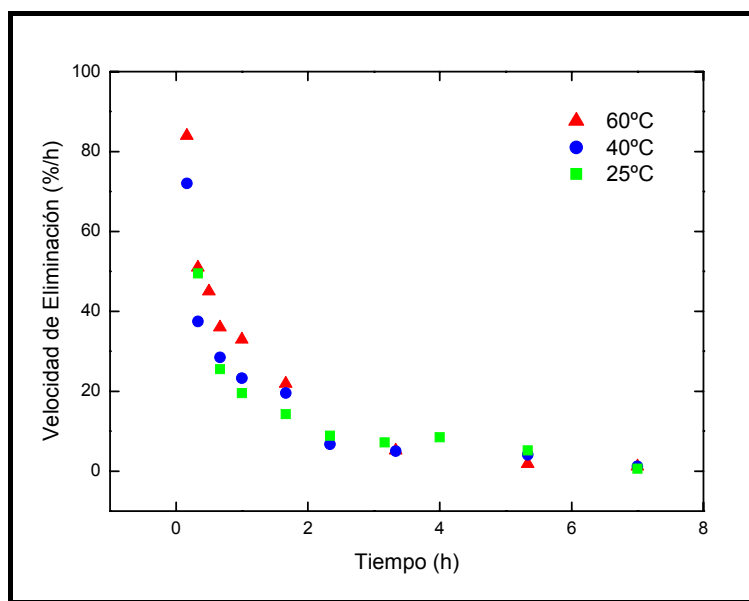
En cuanto a la temperatura, se puede observar que, en general, la eliminación es más rápida a 60°C y, el porcentaje eliminado de PW es mayor, esto puede deberse a una mayor solubilidad y difusión de la parafina en el heptano a altas temperaturas<sup>62</sup>, lográndose la mayor eficiencia.

Un hecho curioso fue la presencia en algunos casos de pequeñas grietas en las piezas inmersas a menores temperaturas. Esto puede deberse a que la difusión de la cera a menores temperaturas fue más lenta lo que pudo causar un hinchamiento y por tanto acumulación de esfuerzos dentro de la pieza<sup>63</sup>.





**Figura 4.69.-** Pérdida de peso de la PW con el tiempo de inmersión a diferentes temperaturas (piezas de flexión)



**Figura 4.70.-** Velocidad de eliminación en función del tiempo de eliminación de piezas de alúmina inmersas en heptano a diferentes temperaturas.

La eliminación con disolventes es un proceso que se produce en dos etapas: disolución y difusión. Inicialmente el heptano disuelve la fase soluble superficial con la que se encuentra en contacto, en este caso la parafina y el ácido esteárico, dejando una superficie porosa. A continuación el disolvente se infiltra dentro de los poros por

capilaridad. Posteriormente ocurre la difusión del material disuelto hacia el exterior de la pieza. El proceso se puede describir mediante la siguiente ecuación<sup>64</sup>

$$\ln\left(\frac{1}{F}\right) = \frac{D_e t \pi^2}{(2L)^2} + K$$

Donde,

$F$ : fracción del polímero soluble restante en el compacto

$D_e$  : coeficiente de interdifusión del polímero y el disolvente

$t$ : tiempo de inmersión

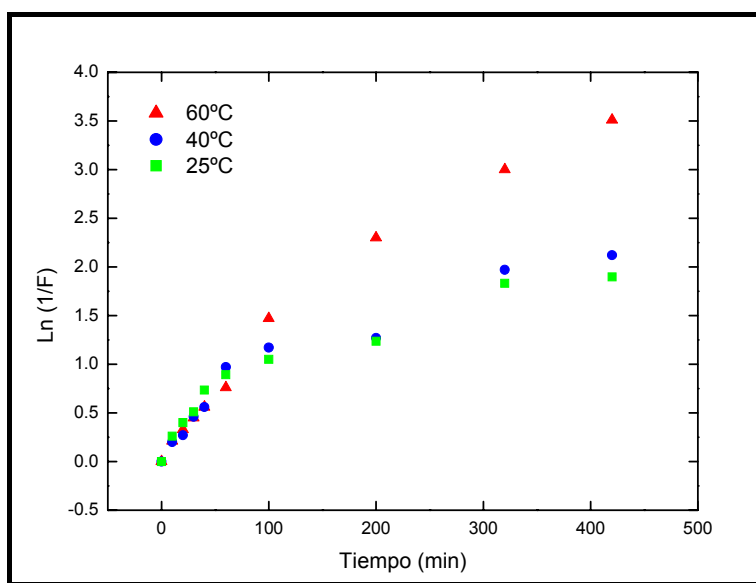
$2L$ : espesor de la pieza

$K$ : representa el cambio en el mecanismo que controla la eliminación.

Esta ecuación se empleó para explicar el comportamiento durante el proceso de eliminación con disolventes de la parafina en la pieza de flexión inyectada. Para ello se representó  $\ln(1/F)$  frente al tiempo de inmersión como se muestra en la figura 4.71. En ésta se pueden observar dos tipos de curvas: una en la que existe un cambio de pendiente acusado al pasar de cortos a largos tiempos de inmersión (curvas correspondientes a 25 y 40°C) y otra, en la que este cambio de pendiente es menos acusado (curva correspondiente a 60°C). Este cambio de pendiente es debido a que la eliminación ocurre en dos etapas. Al comienzo del proceso de eliminación la disolución de la parafina en heptano es la etapa limitante de la velocidad debido a que la difusión es fácil y el disolvente está en contacto directo con la fase soluble. A medida que el proceso avanza hay una mayor distancia de difusión ya que el disolvente debe infiltrarse a través de los canales de los poros. Esto ralentiza el proceso y por tanto el mecanismo que domina a tiempos de inmersión altos (a partir de 100 min.) es la difusión ya que es el determinante de la velocidad. Este comportamiento se demuestra cuantitativamente ya que el coeficiente de interdifusión (tabla 4.23) en la etapa controlada por el mecanismo de disolución es en todos los casos mayor que en la etapa controlada por el mecanismo de difusión. Al incrementarse la temperatura hasta 60°C la etapa de difusión es más rápida por lo que el coeficiente obtenido es prácticamente el doble del obtenido a 25 y 40°C respectivamente. La etapa de disolución no se ve prácticamente afectada con la temperatura.

**Tabla 4.23.-** Coeficiente de interdifusión ( $D_e$ ) obtenido para cada temperatura de inmersión en heptano

Temperatura (°C)	Etapa	
	Disolución	Difusión
	$D_e * 10^4$ (cm <sup>2</sup> /s)	$D_e * 10^4$ (cm <sup>2</sup> /s)
25	1.33	0.26
40	1.41	0.30
60	1.11	0.58



**Figura 4.71.-** Variación de la fracción remanente de ligante soluble con el tiempo de inmersión

Son escasos los estudios que se han hecho en piezas obtenidas mediante PIM por lo que resulta difícil comparar. El coeficiente de interdifusión obtenido aquí es el doble del obtenido por Bakan et al<sup>64</sup>. durante la inmersión en agua de piezas de alúmina (3mmx 6mm x 68mm) con un 56% en volumen de polvo y un sistema ligante basado en poli-2etilen-2oxazolina (PEtOz), polietilenglicol (PEG) y polietileno modificado con anhídrido maleico. Las posibles diferencias hay que buscarlas en el tamaño del polvo de partida (0.4µm), el ligante soluble de mayor peso molecular (PEG y PEtOz) y el disolvente empleado. La eliminación casi total de los componentes solubles la obtiene a partir de las 6 horas mientras que la eliminación en el presente estudio se logra a partir de las 5 horas. En general, en trabajos en los que se aplica la eliminación con disolventes a piezas de alúmina con geometría similar a la de las piezas aquí estudiadas, los tiempos son superiores a las 6 horas, en algunos casos la

eliminación total se consigue a las 10 horas. Sin embargo la mayoría de estos trabajos emplean PEG como componente soluble y agua como disolvente<sup>62,64,65</sup>.

R. Senín<sup>4</sup> consigue tiempos de eliminación de 2 horas en piezas de ferrita con la misma geometría que las estudiadas aquí. En este caso el componente soluble también es PW y el disolvente es heptano. La diferencia en los tiempos con respecto a los de este trabajo pueden encontrarse en el tamaño de partícula del polvo empleado, en su caso los tamaños están entre 4-27  $\mu\text{m}$ .

Considerando que la difusión fue mayor a 60°C y teniendo en cuenta que a partir de unas 5 horas la eliminación es prácticamente del 95% a esta temperatura, lo que se considera un valor alto, se tomaron estas condiciones como las óptimas y se procedió a diseñar el ciclo térmico para eliminar la cera remanente y el polímero.

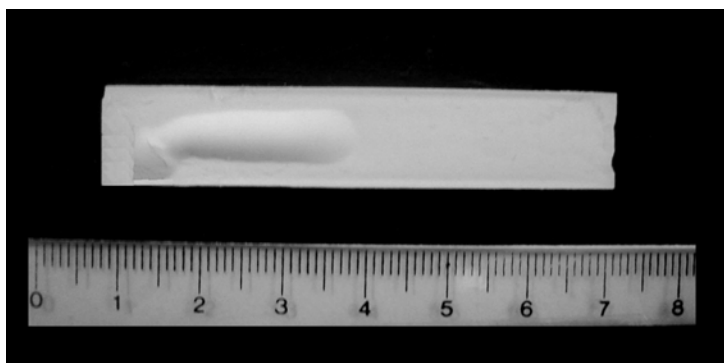
Para diseñar el ciclo térmico, nuevamente se analizó la descomposición del ligante presente en la pieza una vez eliminada la parafina tras la inmersión en el disolvente (figura 4.73). Se puede observar que desaparece esa primera caída brusca de peso que se atribuyó a la parafina y al ácido esteárico y que la descomposición del componente orgánico se retrasa con respecto a la pieza en verde. La primera caída importante de peso ocurre alrededor de unos 450°C lo que corresponde a la volatilización del polímero. Por esta razón en el ciclo térmico diseñado se situó una meseta a esta temperatura y se eliminó la meseta a 200°C empleada en el ciclo puramente térmico. Se modificaron el resto de parámetros hasta obtener piezas libres de defectos.

La tabla 4.24 muestra los ciclos ensayados. Las rampas R1 y R2 se convirtieron en una única rampa que se llamó R12 cuya velocidad no pareció ser crítica durante el proceso ya que la parafina no estaba presente por lo que se obtuvieron buenos resultados aun empleando velocidades altas. Se mantuvo la meseta a 450°C y el resto del ciclo optimizado en la eliminación térmica.

**Tabla 4.24.**-Ciclos térmicos ensayados después de la eliminación con disolventes: velocidades de las rampas (R12 y R3) y temperaturas de las mesetas (M2 y M3).

Ciclo	R12 (°C/min)	M2 (°C)	R3 (°C/min)	M3 (°C)
10	1	450	1	550
11	2	450	1	550
12	5	450	1	550

El ciclo 11 fue el que dio mejores resultados en tiempos menores y tuvo una duración de casi 9 horas que sumado al tiempo empleado en la etapa de eliminación con disolventes son 14 horas en total, este tiempo es inferior al empleado en la eliminación puramente térmica. Hay que destacar que el ciclo 11 se aplicó a una pieza en verde (sin previa eliminación con heptano) para evaluar el efecto de tener presente la PW. Los defectos que se habrían producido aplicando un ciclo térmico tan corto sin previa eliminación serían burbujas superficiales y depresiones en los bordes de las piezas (figura 4.72).



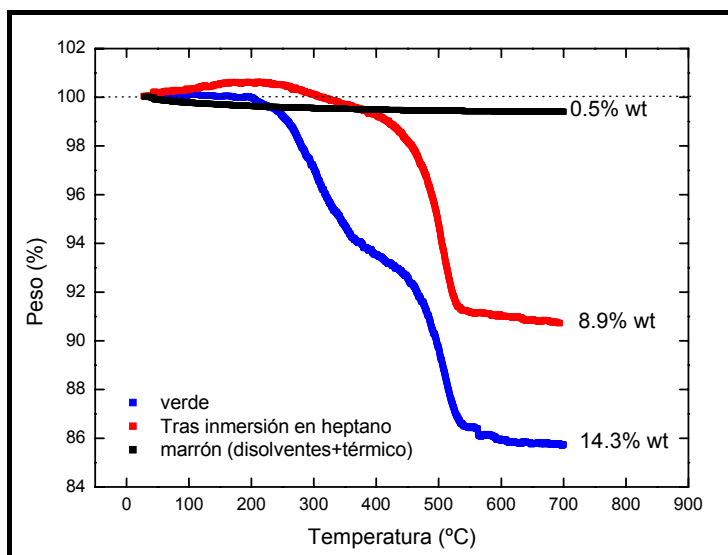
**Figura 4.72.**-Defectos producidos en las piezas en marrón tras aplicar el ciclo 11 a piezas en verdes sin previa eliminación con disolventes

El ciclo 11 produjo resultados óptimos para las piezas de mayor carga cerámica (A58 y A60). Sin embargo tuvieron que hacerse adaptaciones de éste para las piezas de menor carga (A55 y A50). En el caso de las piezas A55 se disminuyó la velocidad de la rampa R12 hasta 0.5°C/min y en las piezas A50 los mejores resultados se obtuvieron aplicando un ciclo solamente térmico sin una extracción previa con disolventes ya que los ciclos combinados producían abombamiento en los compactos.

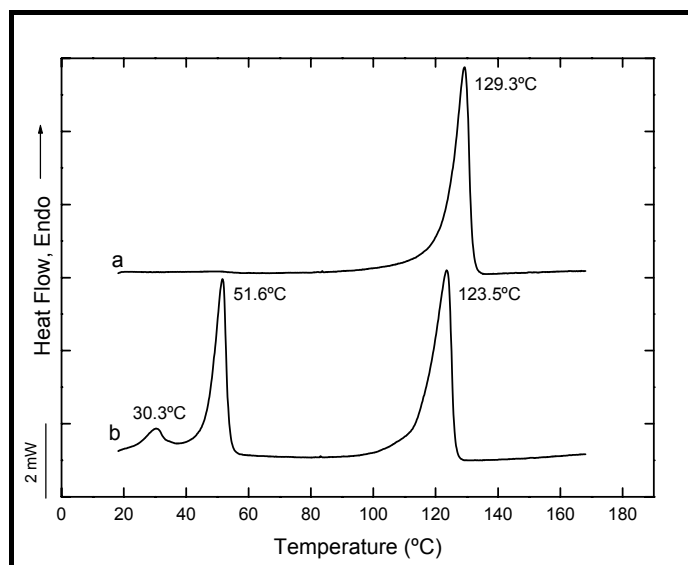
A este nivel, las piezas A50 fueron descartadas ya que los defectos se lograron minimizar pero no se descartaron totalmente debido, probablemente, a la gran cantidad de ligante presente en las piezas en verde.

A partir de los termogramas relativos a las diferentes probetas (figura 4.73): verde, después de la inmersión en disolvente y marrón, se puede establecer el contenido de ligante después de cada etapa en el ciclo combinado de eliminación con disolvente y térmico. Tras la inmersión en disolventes queda un 8.9% wt. de ligante, este valor experimental coincide con el calculado teóricamente. En el termograma correspondiente a la pieza tras la inmersión en el disolvente parte de 100% y parece haber un leve aumento inicial de peso que persistió aun cuando se repitió el ensayo. La pieza en marrón parece tener un 0.5% remanente de material orgánico lo que no coincide con el análisis de contenido de carbono que reveló que las piezas poseen  $0.034 \pm 0.004$  %.

En la figura 4.74 se pueden ver los termogramas de calentamiento en DSC de la pieza en verde y tras la inmersión en heptano. Para la pieza en verde se observan los tres picos endotérmicos: dos de la parafina y el de mayor temperatura correspondiente al polietileno. Tras la inmersión en heptano desaparecen los máximos endotérmicos de la parafina y permanece el del polietileno registrándose ahora a mayores temperaturas, exactamente a su temperatura de fusión en estado puro. Esto puede deberse a que, al eliminar la cera, la fusión de los cristales de HDPE ya no ocurre en una fase líquida correspondiente a los cristales fundidos de parafina como ocurría en la pieza en verde por lo que desaparece el efecto diluyente y la fusión del polímero vuelve a registrarse a su temperatura habitual lo que confirma una eliminación total de la cera.

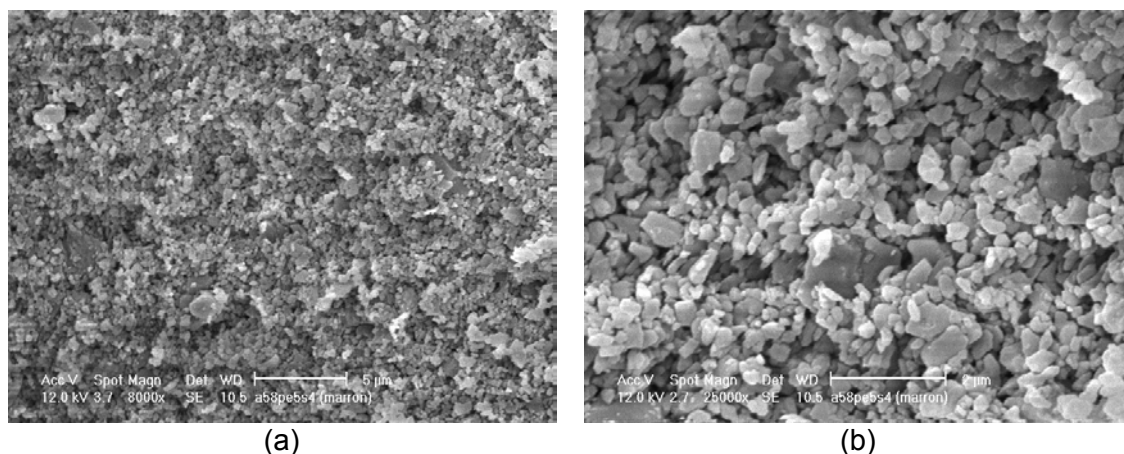


**Figura 4.73.-** Pérdida de peso de la pieza de flexión en verde y después de cada etapa de eliminación



**Figura 4.74.-** Calentamiento en DSC de: la pieza: (a) después de la inmersión en heptano; (b) en verde.

Finalmente, en la figura 4.75 se puede ver una micrografía de la pieza en marrón tras aplicar el ciclo combinado (térmico+disolventes), esta imagen revela una distribución homogénea de poros en la pieza producto de una eliminación adecuada y de haber partido de una pieza en verde producida con un “feedstock” homogéneo en el que el polvo estaba bien disperso en la matriz del ligante.



**Figura 4.75.-** Micrografías SEM obtenidas de las piezas después de la eliminación combinada (disolventes y térmica): (a) 8000x, (b) 25000x

Tras el estudio se puede concluir que se logró exitosamente la eliminación del componente orgánico de las piezas en verde mediante la aplicación de un ciclo combinado de eliminación con disolventes seguido de un ciclo térmico que permitió obtener piezas en marrón libres de defectos en un tiempo un 22% inferior respecto al ciclo puramente térmico.



## 4.5. SINTERIZACIÓN

El proceso CIM finaliza con la sinterización, que es una de las etapas fundamentales ya que el éxito global del proceso se asocia a sinterizar piezas que posean altas densidades con un adecuado control de las dimensiones y de las propiedades.

En el presente capítulo se han estudiado los aspectos fundamentales que permiten evaluar los resultados de la sinterización: densidad, variación dimensional y microestructural. Se ha analizado la influencia de algunos factores en las propiedades tales como: la técnica de conformado, la carga de polvo presente en los “feedstocks”, y las condiciones de inyección (presión de inyección)

A continuación, se muestran los resultados obtenidos y estructurados de acuerdo al tipo de efecto estudiado sobre las propiedades finales.

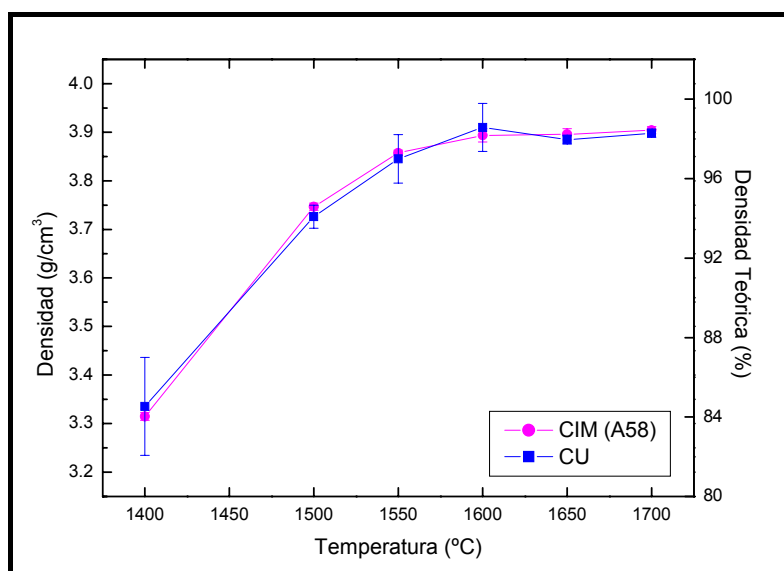
### 4.5.1. INFLUENCIA DE LA TÉCNICA DE CONFORMADO.

En esta sección se comparan los resultados obtenidos para las piezas producidas mediante CIM (“feedstock” A58) y compactación uniaxial (CU).

#### a) Densidad

En la figura 4.76 se muestra la variación de la densidad con la temperatura de sinterización de las piezas obtenidas mediante CIM y CU. Se observa que, independientemente del proceso de conformado, la densidad aumenta progresivamente con la temperatura desde 1400°C, con densidades del 84% respecto a la teórica, hasta 1600°C, donde se alcanzan densidades del 98.7%. A partir de esta temperatura la densidad de los sinterizados se mantiene constante. Las densidades finales alcanzadas en las piezas inyectadas son similares o, en algunos casos, superiores a las obtenidas por otros autores<sup>28,42,56,66,58</sup> (92.9-98.6%) las pequeñas diferencias entre las densidades encontradas en la literatura pueden atribuirse a diferentes factores, por ejemplo: tiempo de sinterización, carga cerámica, homogeneidad del “feedstock” de partida, tipo de agente de acoplamiento, etc. En cuanto a las piezas compactadas, los valores encontrados en la literatura varían entre el 94-98% dependiendo del tipo de dopante o aditivo empleado<sup>67-73</sup>

Otro aspecto a destacar en la figura 4.76 es que las curvas de sinterización de las piezas obtenidas por las dos técnicas son equivalentes obteniéndose prácticamente los mismos valores de densidad a cualquier temperatura. La escasa diferencia en los valores puede deberse a que las densidades del sinterizado dependen en gran medida de la densidad de empaquetamiento inicial. Una alta densidad de empaquetamiento favorece la obtención de altas densidades finales, ya que un menor volumen de poros tendrá que ser eliminado<sup>74</sup>. Tanto las piezas en marrón provenientes de CIM como las piezas en verde provenientes de CU poseen altas densidades de empaquetamiento siendo  $2.21 \text{ g/cm}^3$  y  $2.16 \text{ g/cm}^3$  respectivamente.



**Figura 4.76.**-Curva de sinterización de las piezas de alúmina obtenidas mediante moldeo por inyección de cerámicos (CIM) empleando el “feedstock” A58 y por compactación uniaxial (CU).

Mediante ambos métodos de conformado se alcanzan altas densidades del sinterizado lo que resulta positivo de cara a las propiedades finales de las piezas. Sin embargo, una característica a destacar en las curvas es la dispersión en las medidas. En la curva correspondiente a las piezas producidas por CU se obtuvieron desviaciones estándar entre un 0.2 y 3% mientras que en el caso de las piezas CIM éstas se situaron entre 0.1 y 0.4% siendo prácticamente imperceptible en la curva de sinterización a la escala mostrada. Esto indica que las piezas fabricadas por CU tienen un control menos preciso de las variables del proceso y una mayor heterogeneidad. Por otro lado, la baja dispersión en las medidas de las piezas CIM indica una buena

reproducibilidad del proceso y refleja también una buena homogeneidad del “feedstock” empleado que condujo a piezas con características uniformes.

### **b) Variación Dimensional**

La figura 4.77 muestra las contracciones de las piezas de flexión producidas mediante CIM y CU tras sinterizar a diferentes temperaturas. En concordancia con la densidad, la contracción también aumenta desde 1400°C hasta 1600°C, temperatura a partir de la cual se estabiliza.

Si se analizan por separado las variaciones dimensionales de las piezas obtenidas por los diferentes procesos, se puede ver que, en el caso de las piezas CIM, las contracciones de la anchura y del espesor de las piezas son prácticamente iguales en todo el intervalo de temperaturas, mientras que la contracción longitudinal es ligeramente inferior.

La contracción anisótropa en el procesamiento de materiales cerámicos tiene dos posibles causas: una es la densidad de empaquetamiento no uniforme de las partículas y otra es la orientación de las mismas.<sup>75-84</sup>

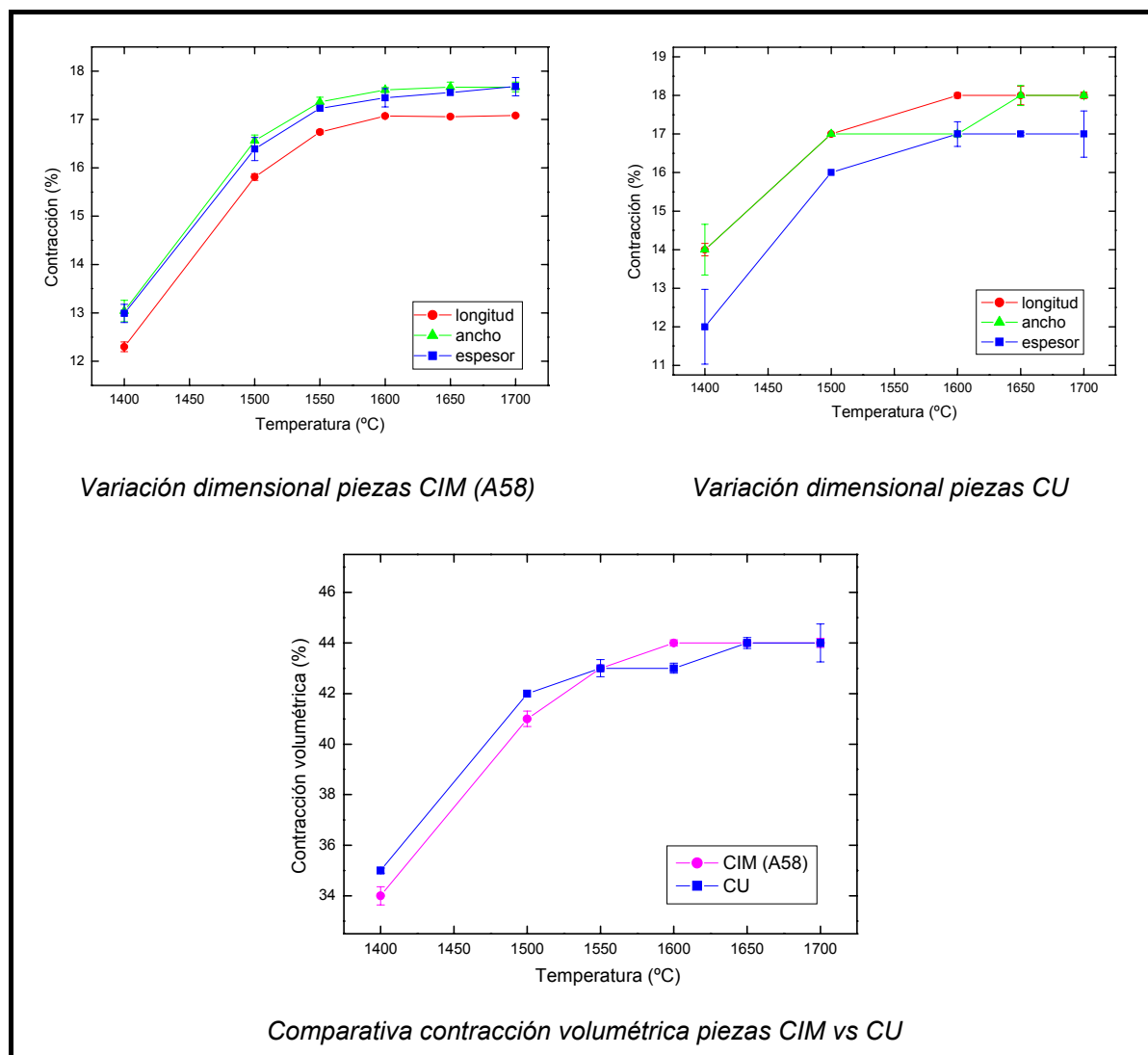
Las partículas de alúmina de grado industrial tienen una forma ligeramente alargada. Estas partículas no isométricas se orientan bajo el esfuerzo de cizalla aplicado causando contracciones anisótropas en los compactos.<sup>78-85</sup>

En un sistema en el que las partículas se alinean en una dirección, la contracción durante la sinterización será mayor en la dirección normal a dicha alineación<sup>86</sup>. Por consiguiente, el comportamiento anisótropo en la contracción observado durante la sinterización de las piezas de alúmina producidas mediante CIM (figura 4.79) se puede explicar porque las partículas de polvo se alinean en la dirección del flujo durante la etapa de inyección. Esto hace que haya una mayor contracción en la dirección normal al flujo, es decir, en el espesor y la anchura.

El razonamiento anterior sería debatible si se tiene en cuenta que la micrografía SEM de la pieza de alúmina en marrón (figura 4.77) muestra que las partículas del polvo empleado son bastante equiaxiales y, aunque algunas partículas muestran superficies planas y poseen una apreciable forma anisótropa, no se puede detectar una orientación preferencial. Sin embargo, en trabajos previos con alúmina se ha demostrado que, aun cuando los polvos de partida no posean una forma apreciablemente anisótropa, existe una orientación de las partículas durante el

procesado PIM y CU. En particular, Uematsu<sup>87,88</sup> y colaboradores detectaron una orientación en partículas de alúmina, cuya forma es prácticamente equiaxial, mediante métodos ópticos de inmersión en líquidos de índices de refracción coincidentes, dicha orientación no fue detectable mediante técnicas convencionales como SEM de las superficies de fractura de los compactos. Más aún, Krug *et al.*<sup>89</sup> emplearon el mismo polvo de alúmina utilizado en esta Tesis (CT3000SG). En el estudio encontraron una sinterización diferencial pronunciada en piezas de alúmina obtenidas mediante CIM cortando partes de la pieza moldeada en las tres direcciones ortogonales y midiendo la contracción lineal. Dicho comportamiento lo atribuyeron a la forma anisótropa de las partículas de alúmina que se orientan aún a bajas velocidades de cizalla durante el llenado del molde. También Wei y colaboradores<sup>56</sup> obtuvieron contracciones inferiores en la dirección del flujo que en la dirección del espesor en piezas en verde de alúmina inyectadas con un sistema ligante basado en polipropileno, parafina y ácido esteárico, en el estudio concluyeron además que la presión de inyección ejercía una menor influencia en las contracciones obtenidas en la dirección del flujo que en el espesor de una pieza de alúmina con forma rectangular. El punto de inyección en dichas piezas estaba situado lateralmente. Este comportamiento lo atribuyeron a la orientación molecular de las cadenas de polímero producida por las altas velocidades de cizalla a las que se somete el flujo durante la etapa de inyección.<sup>52</sup>

En el caso de las piezas obtenidas mediante CU, el comportamiento observado en variación dimensional difiere un poco del obtenido en las piezas de CIM aunque se puede hacer un razonamiento análogo. En este caso las contracciones de la longitud y la anchura de la probeta son prácticamente iguales en todo el intervalo de temperaturas mientras que el espesor contrae un 1% menos. Se puede decir que el comportamiento anisótropo es aún mayor que el observado en las piezas inyectadas. La explicación a esto está en el proceso de producción de la pieza en el que la presión de compactación se ejerce perpendicularmente a la longitud y la anchura y paralelamente al espesor de la pieza. Esto hace que la densidad de empaquetamiento sea mayor en la dirección de la fuerza que en la perpendicular a ella y, como la contracción es inversamente proporcional a la densidad de empaquetamiento, el espesor contrae menos<sup>74</sup>.



**Figura 4.77.**-Contracción de las piezas de flexión obtenidas mediante CU y CIM sinterizadas a diferentes temperaturas.

Shui y colaboradores<sup>86,90</sup> realizaron estudios de distribución de densidades mediante tomografía de rayos-X en 3D en piezas de alúmina compactadas y encontraron que la máxima diferencia en densidades en la pieza estaba por debajo del 0.7%, por lo que consideraron que el compacto era homogéneo en densidad de empaquetamiento y atribuyeron la contracción anisótropa observada a la orientación de las partículas. En el estudio, realizado con piezas en forma de disco, la contracción fue mayor en la dirección del espesor que en la dirección del diámetro, mientras que al emplear polvos de alúmina de forma esférica las contracciones resultaron muy isotropas. Concluyeron que en un sistema real los responsables de la contracción anisótropa durante la sinterización son la orientación de las partículas y la densidad de empaquetamiento no homogénea.

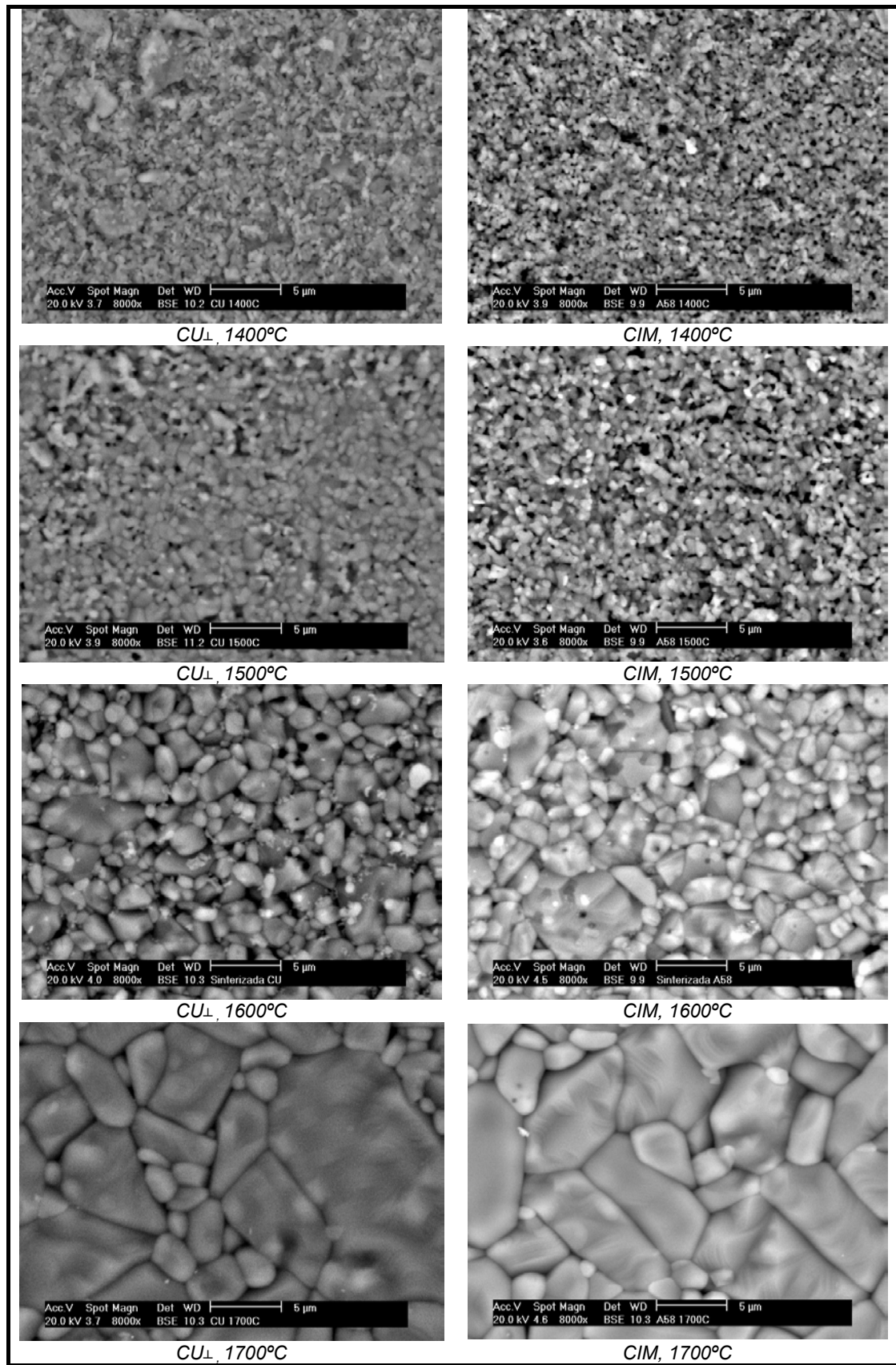
La variación de la contracción volumétrica con la temperatura de sinterización sigue un comportamiento similar al observado en las curvas de densidad donde aumenta con la temperatura hasta 1600°C y luego se mantiene en un 44%. La explicación de este comportamiento hay que buscarlo en la similitud de las densidades de empaquetamiento.

### **c) Microestructura**

En la figura 4.78 se observa la evolución de la microestructura con la temperatura de las piezas obtenidas mediante CIM y CU, de estas últimas se muestra la microestructura de la superficie perpendicular a la fuerza ( $CU_{\perp}$ ). Las imágenes han sido obtenidas mediante un microscopio electrónico de barrido utilizando un detector de electrones retrodispersados (BSE). El contraste claro corresponde a la alúmina mientras que el contraste oscuro es asignado a los poros.

A temperaturas de 1400°C, la microestructura se caracteriza en ambos procesos, por la existencia de una alta porosidad y el predominio de granos de tamaño pequeño cercanos al tamaño de partícula inicial ( $< 1\mu\text{m}$ ). A estas temperaturas la sinterización se encuentra en un estado inicial en el que apenas se empiezan a formar los primeros cuellos entre partículas por esta razón las densidades son bajas (del 84% para las piezas PIM y del 85% para las piezas CU).

Al aumentar la temperatura se produce una reducción de la porosidad que se ve reflejada en un aumento de densidad (figura 4.76). A partir de 1600°C la porosidad prácticamente no disminuye y sí se observa un aumento progresivo del tamaño de grano. A esta temperatura la microestructura se caracteriza por la presencia de unos granos de forma equiaxial con tamaño medio de aproximadamente  $1\mu\text{m}$  y otros granos más grandes (unas  $5\mu\text{m}$ ) dispersos entre los más pequeños. La porosidad de la  $CU_{\perp}$  parece ser muy similar a la de las piezas CIM. Sin embargo la porosidad  $CU_{\parallel}$  es inferior a las anteriores (figura 4.79). Esta puede ser la razón por la cual la curva de densidad muestra valores superiores a esta temperatura para las piezas compactadas pero también con mayor dispersión debido a la anisotropía de la microestructura.



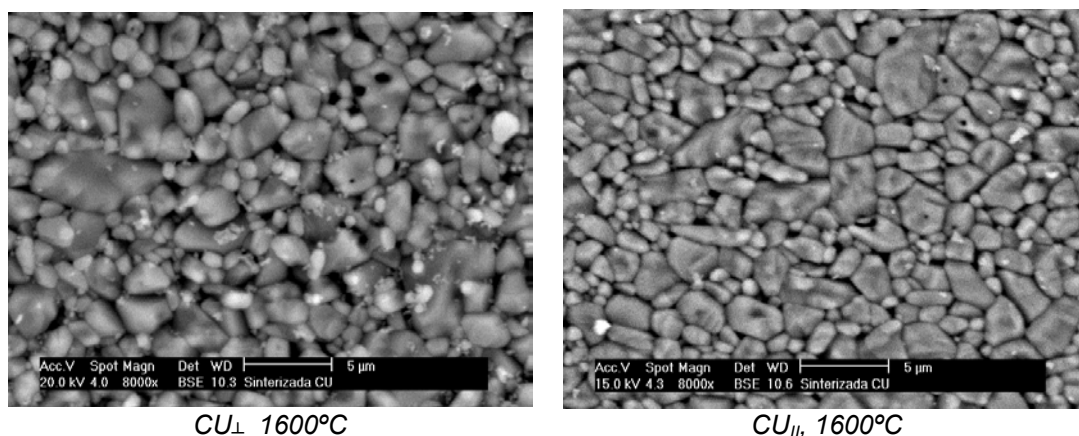
**Figura 4.78.**-Micrografías electrónicas de barrido obtenidas con el detector BSE de las piezas de flexión fabricadas mediante CIM y de la superficie perpendicular ( $CU_{\perp}$ ) a la aplicación de la fuerza de las piezas compactadas uniaxialmente.

A 1700°C se observan unos granos mucho más grandes y alargados ( $\approx 5\mu\text{m}$  de ancho y  $\approx 11\mu\text{m}$  de largo) de borde plano y otros granos pequeños y más equiaxiales que no superan las  $5\mu\text{m}$ . La presencia de estos granos más alargados puede ser el producto de la coalescencia de 2 o más granos pequeños. Algunos granos alargados de las muestras sinterizadas a 1700°C presentan una textura que podría indicar la presencia de una fase vítrea en borde de grano producto de la presencia de una fase líquida que podría provenir de las impurezas del polvo de partida o adquiridas durante el proceso. Esto ha sido también reportado por algunos autores en alúmina de alta pureza sinterizada a 1600°C a tiempos prolongados y lo atribuyen a la presencia de impurezas en el polvo de partida.<sup>91,92</sup>

La sinterización tiene lugar porque hay una necesidad de reducir el exceso de energía asociada a las superficies, esta reducción se puede lograr de dos formas: a través de la reducción del área superficial total, que conduce a un aumento del tamaño medio de grano, y mediante la eliminación de las interfaces sólido-vapor y creación de bordes de grano que conducen a la densificación. Estos dos mecanismos compiten<sup>74</sup>. Se puede decir que en las piezas de alúmina producidas mediante ambas tecnologías, hasta 1600°C predomina el mecanismo de *densificación*, por eso se observa una reducción de la porosidad y un aumento en la contracción y a partir de esta temperatura predomina el mecanismo de *crecimiento de grano* y por eso no se aprecian cambios en densidades o contracciones.

Tras el análisis cabe destacar que la analogía observada en las curvas de sinterización de las piezas CIM y CU se reflejada en la evolución de la microestructura de ambas. Sin embargo hay que resaltar la anisotropía en la microestructura observada en las piezas CU de tal forma que en la  $\text{CU}_{//}$  hay menor porosidad que en la  $\text{CU}_{\perp}$  (figura 4.79). Esto apunta la orientación de las partículas como la causa principal de la anisotropía observada en la contracción de las piezas compactadas debido a una densidad de empaquetamiento anisótropa. Mientras que en las piezas inyectadas parece haber una influencia de la orientación de las partículas ya que no se observaron diferencias apreciables en la microestructura en planos diferentes. Este hecho ha sido destacado previamente por Roosen y colaboradores<sup>93</sup> que afirmaron que cuando se emplean diferentes técnicas de conformado se pueden obtener densidades y microestructuras completamente diferentes aun cuando se emplee el mismo polvo de partida y se apliquen los mismos protocolos de sinterización. Esto es atribuido principalmente a un empaquetamiento diferente de las partículas reflejado en una distribución de tamaños de poro distinta.



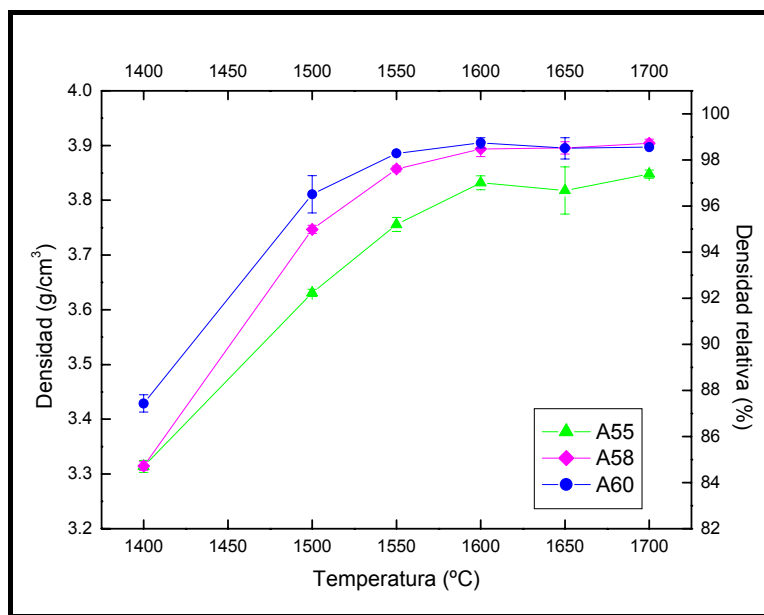


**Figura 4.79.**-Micrografías electrónicas de barrido obtenidas con el detector BSE de las superficies perpendicular ( $CU_{\perp}$ ) y paralela ( $CU_{\parallel}$ ) a la aplicación de la fuerza de las piezas compactadas uniaxialmente.

#### 4.5.2. EFECTO DE LA CARGA DE POLVO

##### a) Densidad

La influencia de la carga de polvo en las curvas de sinterización se puede observar en la figura 4.80. Se puede apreciar que la forma de la curva no cambia para los “feedstocks” con diferentes contenidos en polvo, observándose un aumento progresivo de la densidad hasta 1600°C y a partir de esta temperatura el valor se mantiene constante. También se observa que las piezas obtenidas con el “feedstock” de menor contenido de alúmina (A55) presentan valores de densidad menores (aproximadamente un 3%) respecto a los de mayor carga en todo el intervalo de temperaturas de sinterización. Las piezas producidas con el “feedstock” A58 presentan valores de densidad ligeramente inferiores que las producidas con la mezcla A60 pero a partir de 1600°C la densidad alcanzada se iguala a la de éstas. Las diferencias obtenidas pueden atribuirse a las mayores densidades de empaquetamiento de las que se parte cuando se sinterizan piezas en marrón con una carga cerámica mayor.

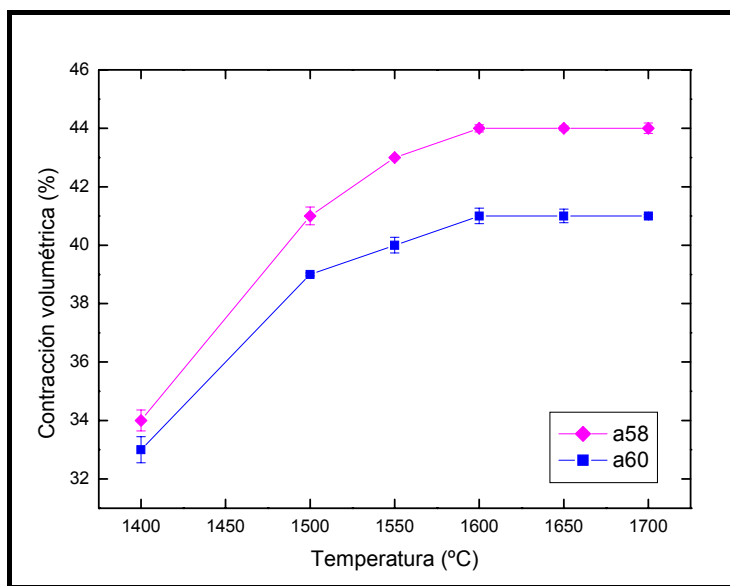


**Figura 4.80**-Variación de la densidad de las piezas de alúmina obtenidas por CIM con diferentes cargas de polvo.

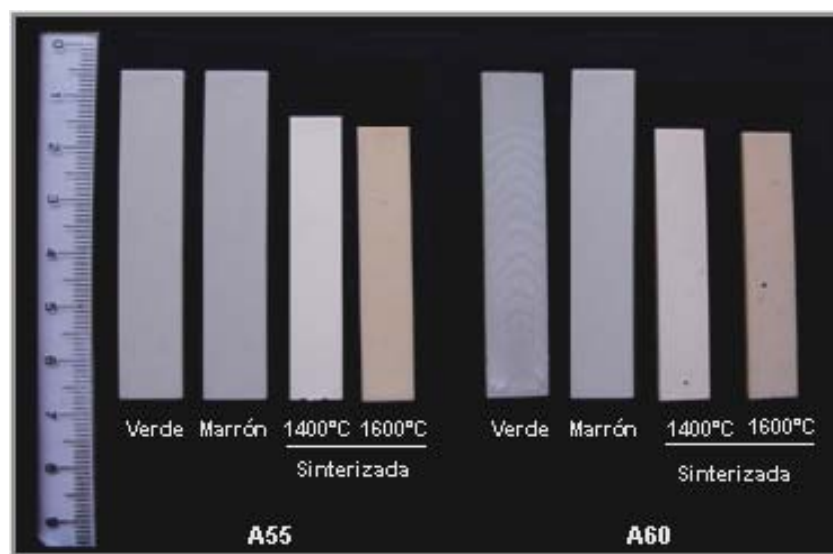
#### b) Variación Dimensional

La figura 4.81 muestra la variación con la temperatura de las contracciones volumétricas de las piezas de alúmina inyectadas con distintas cargas de polvo. Se observa que la que presenta una mayor contracción es la pieza A58 siendo de casi el 44% frente a un 41% de la A60. Esto se puede explicar en términos de la densidad de empaquetamiento inicial, la contracción es inversamente proporcional a ésta. Teniendo en cuenta que las piezas con una mayor carga poseen una mayor densidad inicial es de esperar que contraigan menos.

En la figura 4.82 se muestra una fotografía de piezas en diferentes estadios del proceso CIM de las piezas con diferente carga de polvo a dos temperaturas de sinterización (1400 y 1600°C). Se puede apreciar los cambios sufridos tras las etapas correspondientes del proceso y las contracciones.



**Figura 4.81.**-Variación de la contracción volumétrica con la temperatura de sinterización de las piezas de alúmina inyectadas con diferentes cargas.



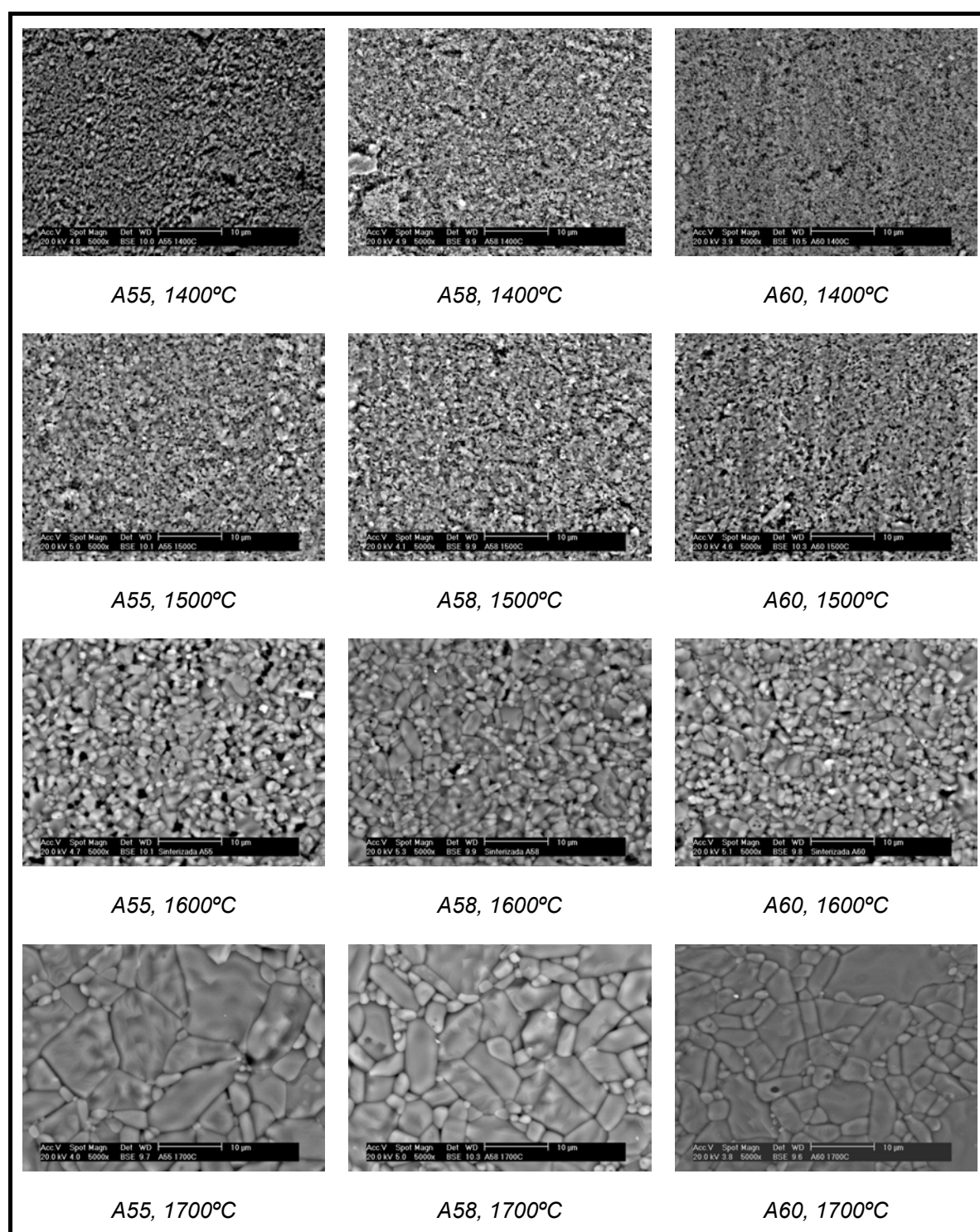
**Figura 4.82.**-Contracciones de las piezas de alúmina obtenidas mediante CIM, sinterizadas a 1400°C y 1600°C

**c) Microestructuras**

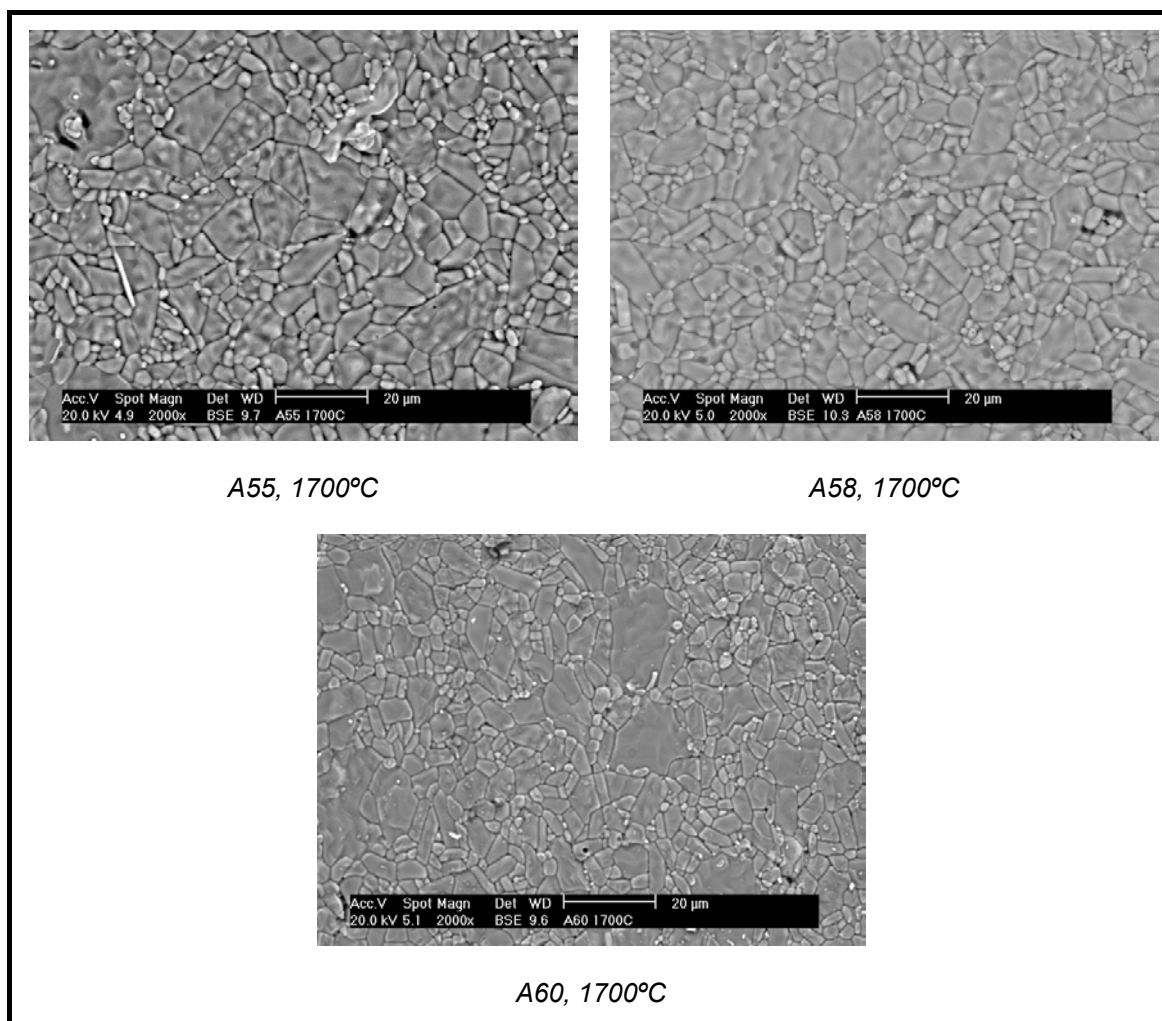
En la figura 4.83 se muestran las microestructuras de las piezas de alúmina inyectadas con diferentes cargas. A bajas temperaturas de sinterización la microestructura se caracteriza por el predominio de una alta porosidad y un tamaño de partícula pequeño característico de fases iniciales de la sinterización en la que empiezan a formarse los cuellos entre las partículas. La porosidad parece ser menor en las piezas A60 aunque distribuida más heterogéneamente que en las A55 y A58. A partir de 1600°C es cuando empieza a observarse un aumento del tamaño de grano en los tres casos observándose microestructuras con predominio de granos irregulares, de tamaño similar e inferior a las 5µm. La porosidad es ligeramente mayor en las piezas A55 y muy parecidas en las piezas A58 y A60. A 1700°C el crecimiento de grano es muy importante, alcanzándose granos por encima de las 10 µm. Además se observa un crecimiento heterogéneo de granos asociado a la coalescencia de varios granos, así como la presencia de una especie de “velo” que agrupa varios granos de menor tamaño, como si hubiera existido una “fase líquida” en los bordes de grano. Como se ha comentado anteriormente, este efecto se ha observado en alúmina de alta pureza sinterizada a alta temperatura. En general, se puede decir que no hay diferencias microestructurales apreciables entre las probetas con diferente carga de polvo, tal y como se observa en la figura 4.84 donde se comparan las tres probetas a menores aumentos para minimizar el efecto de la pérdida de visión de conjunto al utilizar altas magnificaciones.

Por otro lado, el hecho de que a estas temperaturas la porosidad detectada en las micrografías es equivalente hace pensar que en el caso de las muestras A55 los poros están localizados en el interior de las piezas.

Salvo esta excepción se puede decir que el comportamiento está en concordancia con las curvas de sinterización donde la reducción de la porosidad ocurre entre 1400°C y 1600°C y a partir de esta temperatura predomina el crecimiento de grano.



**Fig. 4.83.-**Micrografías SEM de las piezas de alúmina inyectadas con diferentes cargas

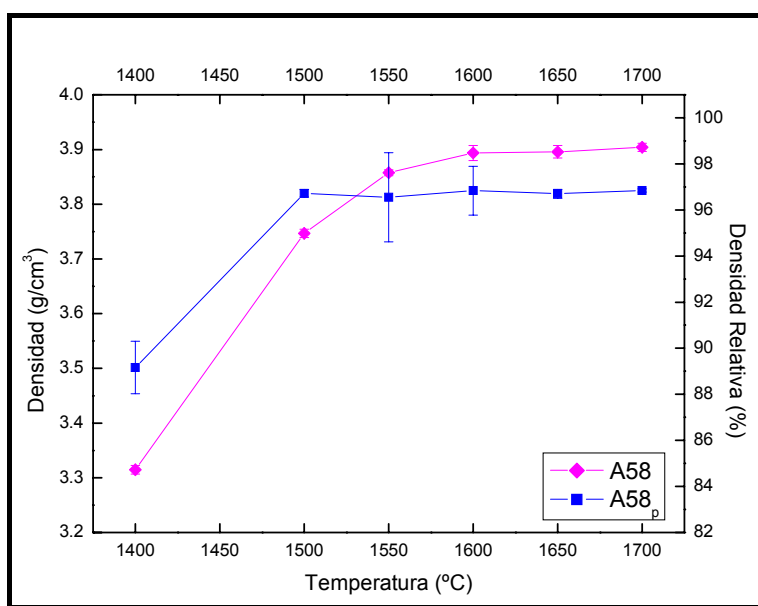


**Fig. 4.84.-**Micrografías SEM de las piezas de alúmina inyectadas con diferentes cargas sinterizadas a 1700°C

#### 4.5.3. EFECTO DE LA PRESIÓN DE INYECCIÓN

##### a) Densidad

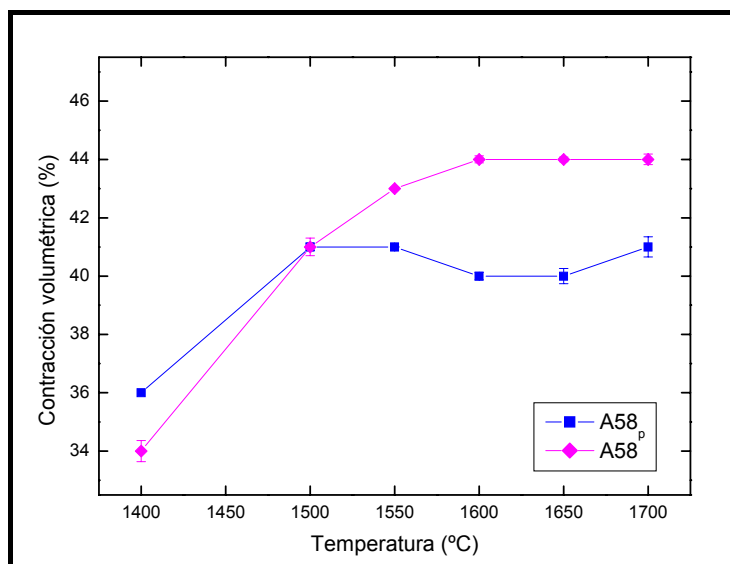
En la figura 4.85 se muestran las curvas de densidad de las piezas con un 58% en volumen de carga inyectadas a baja y alta presión y que se han etiquetado como A58 y A58<sub>p</sub>. Nuevamente se observa un aumento de la densidad con la temperatura hasta llegar a estabilizarse en torno a un valor. En el caso de las piezas inyectadas a mayor presión la máxima densidad se alcanza 100°C antes. Sin embargo, las densidades relativas a 1600°C son del 98.6% para las piezas A58 y 96.8% para las piezas A58<sub>p</sub>. Esto podría confirmar la conveniencia de emplear presiones tan bajas como sean posibles durante la etapa de inyección. Sin embargo, habría que profundizar más en este estudio ya que algunos autores<sup>56</sup> han reportado una escasa influencia de la presión de inyección en las densidades en verde y del sinterizado.



**Figura 4.85.**-Curva de sinterización de las piezas de alúmina obtenidas mediante CIM empleando bajas (A58) y altas presiones (A58<sub>p</sub>)

#### b) Variación Dimensional

Las contracciones en volumen de las piezas A58 y A58<sub>p</sub> se pueden ver en la figura 4.86. Nuevamente el comportamiento es acorde con el obtenido en las curvas de sinterización ya que la contracción alcanza una meseta a los 1600°C para las piezas A58 y a 1500°C para las A58<sub>p</sub>. Igualmente la contracción de las piezas A58 es inferior a las de las A58<sub>p</sub> a bajas temperaturas y luego la supera al sinterizar a 1550°C. La contracción final de las piezas A58 está en torno a un 44% mientras que las de las piezas A58<sub>p</sub> está entre un 40-41%. En el caso de las piezas A58 estos valores de contracción coinciden bastante bien con la cantidad de ligante inicial presente en la formulación (42% en volumen) mientras que en el caso de las piezas A58 la contracción supera este valor. Esto podría deberse a que en el caso de las piezas inyectadas a bajas presiones la densidad de las piezas en verde fue ligeramente menor lo que condujo a mayores contracciones.

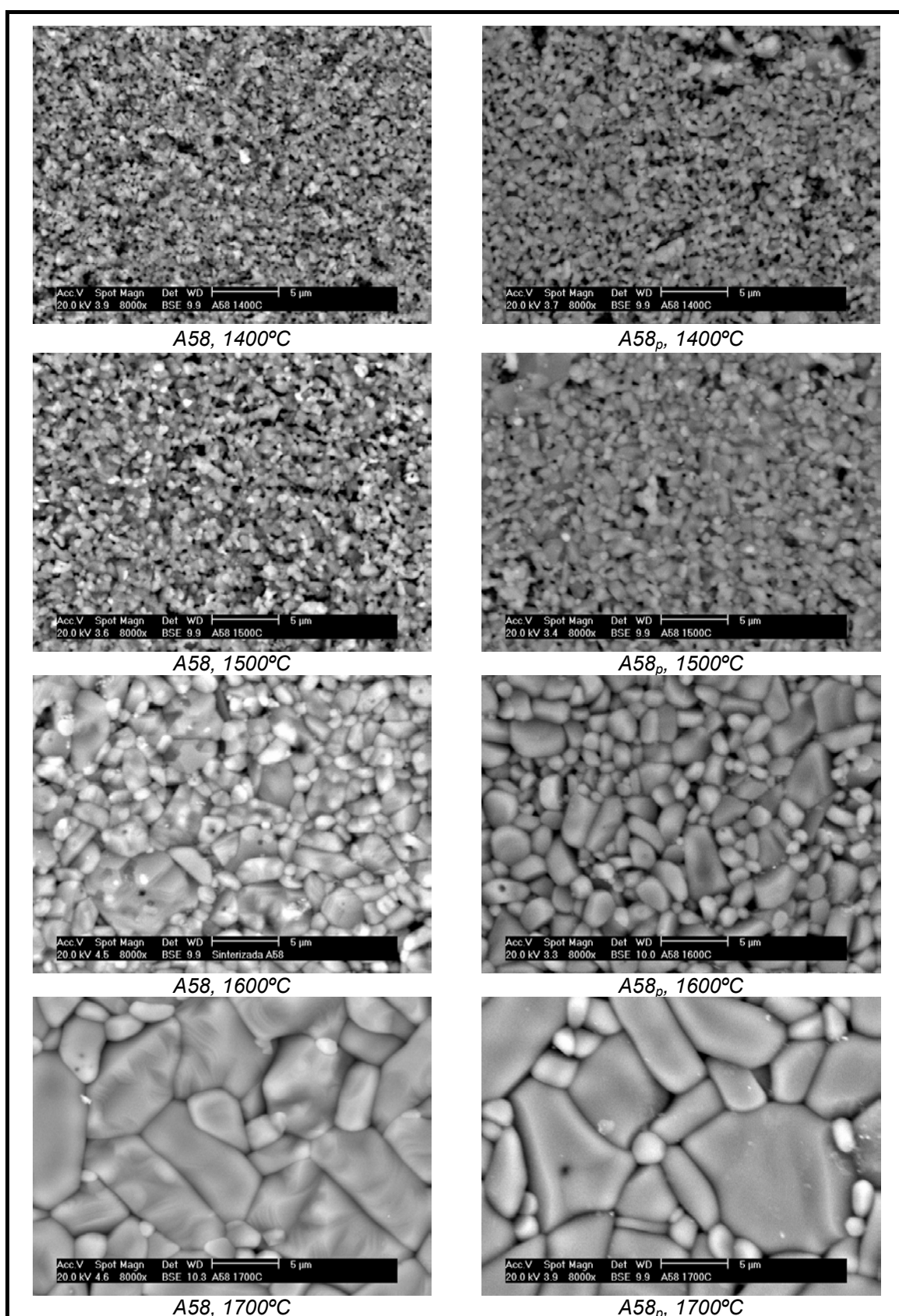


**Figura 4.86.**-Contracción volumétrica de las piezas de alúmina obtenidas mediante CIM empleando bajas presiones (A58) y altas presiones (A58<sub>p</sub>)

### c) Microestructuras

En la figura 4.87 se pueden observar la evolución de la microestructura con la temperatura de sinterización de los dos tipos de piezas. Las diferencias en microestructura son bastante sutiles. Lo más destacable es que a bajas temperaturas hay una menor porosidad en las piezas A58<sub>p</sub>. De hecho, a 1500°C, mientras que en las piezas A58<sub>p</sub> ya parece haberse reducido al mínimo la porosidad, en las piezas A58 aún continúa la reducción de porosidad y no hay un crecimiento apreciable de grano. Esto está de acuerdo con la curva de sinterización donde la densidad de las piezas A58 aumenta progresivamente con la temperatura hasta casi 1600°C mientras que en las piezas A58<sub>p</sub> la densidad alcanza su máximo valor a 1500°C. A 1600°C ya existe en ambas piezas una microestructura similar caracterizada por una distribución homogénea de tamaños de grano, unos pequeños equiaxiales en torno a unas 2  $\mu\text{m}$  y otros alargados que no superan las 5  $\mu\text{m}$ . Luego a 1700°C en ambas microestructuras ha ocurrido un crecimiento exagerado de grano predominando granos alargados de gran tamaño, aproximadamente de 5  $\mu\text{m}$  de ancho por 11  $\mu\text{m}$  de largo. A esta temperatura, la microestructura es más heterogénea en las piezas A58<sub>p</sub> cuyo tamaño de grano ha empezado a crecer desde los 1500°C mientras el de las A58 sólo lo ha hecho desde los 1600°C, por lo que el engrosamiento ha sido ligeramente menor y más homogéneo.





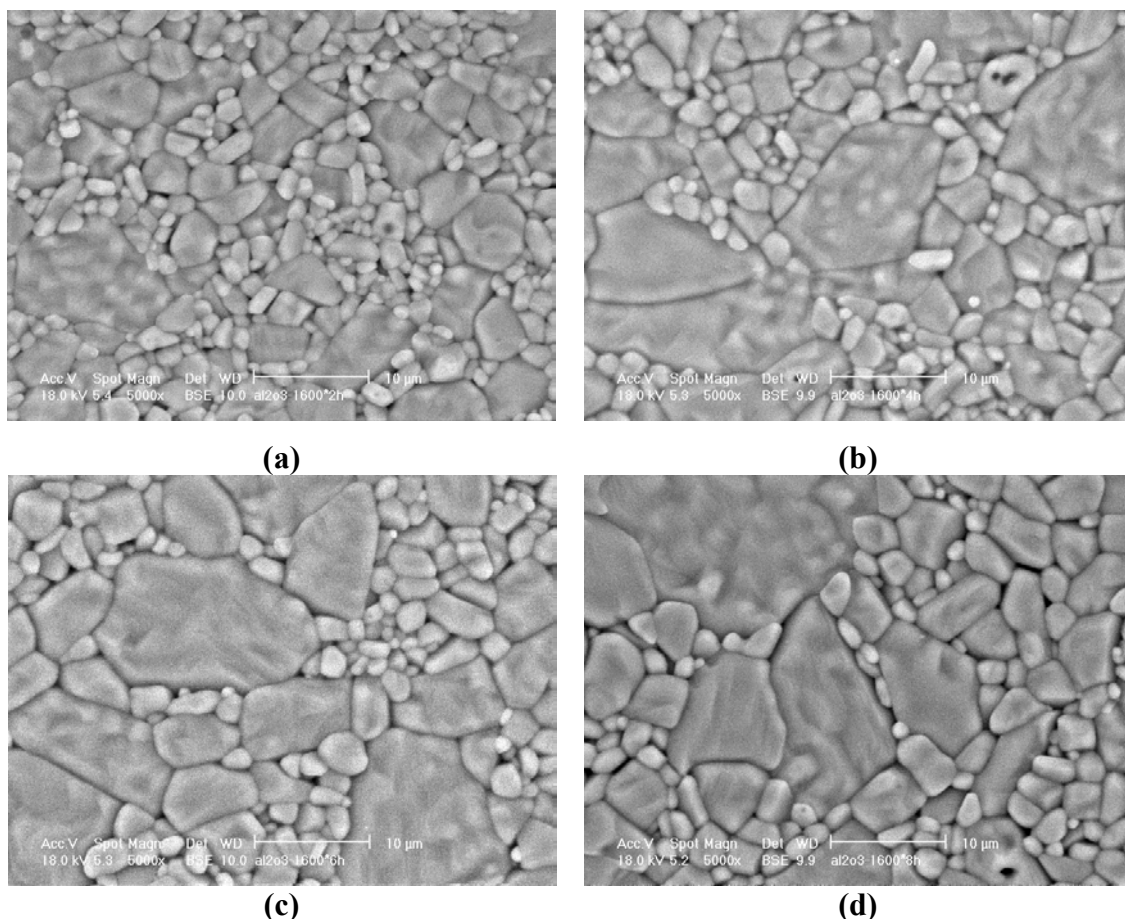
**Figura 4.87.-** Microestructuras de las piezas A58 y A58<sub>p</sub> a diferentes temperaturas.

Se obtiene una densidad cercana a la teórica cuando se suprimen los procesos atómicos asociados al crecimiento de grano y se favorecen los asociados a la densificación<sup>74</sup>. A partir de 1500°C, en las piezas A58p comienza a predominar el mecanismo de crecimiento de grano mientras que en las A58 aún predomina la densificación incluso hasta los 1600°C. Este comportamiento en la evolución de la microestructura con la temperatura pudo inhibir el proceso de densificación de las piezas A58p y por eso no se alcanzaron densidades tan altas como en las piezas A58.

#### **4.5.4. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE SINTERIZACIÓN**

Los resultados obtenidos hasta ahora durante la sinterización llevan a pensar que 1600°C es una temperatura óptima para sinterizar las piezas de alúmina obtenidas tanto por CU como por CIM. A esta temperatura se ha visto que, en general, la densidad alcanza su máximo y a temperaturas superiores a ésta sólo se observa un crecimiento exagerado de grano que no conduce a reducciones en la porosidad y puede ir en detrimento de las propiedades mecánicas. Por esta razón se decidió estudiar la microestructura de piezas de alúmina sinterizadas a 1600°C durante diferentes tiempos como se observa en la figura 4.88 se puede ver que a tiempos superiores a 2 horas nuevamente se promueve un crecimiento exagerado de grano llegando la microestructura a ser similar a la observada tras 2 horas de sinterización a 1700°C y la porosidad no se reduce. Es importante destacar que la densidad no mostró variaciones con el tiempo de sinterización a diferencia de otros autores<sup>69</sup> que sí observan una ligera disminución de la densidad. Estos autores también observaron un crecimiento exagerado de grano de tamaño irregular con bordes planos en piezas sinterizadas a 1600°C durante 3 horas. Cuando evaluaron algunas propiedades tales como dureza encontraron un descenso dramático en esta propiedad con el tiempo de sinterización asociado al tamaño de grano alcanzado.

En definitiva, las condiciones más adecuadas para sinterizar las piezas de alúmina obtenidas tanto por CIM como por CU son 1600°C durante 2 horas. Estas condiciones conducen a piezas con densidades cercanas a la teórica y con una microestructura homogénea, de menor porosidad y de un tamaño de grano adecuado para favorecer unas buenas propiedades finales de las piezas.



**Figura 4.88.**-Micrografías obtenidas mediante SEM de las piezas de flexión fabricadas con el “feedstock” A58 y sinterizadas a 1600°C durante: (a) 2h, (b) 4h, (c) 6h, (d) 8h

#### 4.5.5. PROPIEDADES MECÁNICAS

En general, las propiedades de los materiales cerámicos están directamente relacionadas con el tipo de enlace y con la microestructura (tamaño de grano y porosidad). La naturaleza frágil, debida a la direccionalidad del enlace, se debe tener en cuenta para un correcto diseño para aplicaciones donde las piezas finales estén sometidas a esfuerzos mecánicos<sup>23,91</sup>.

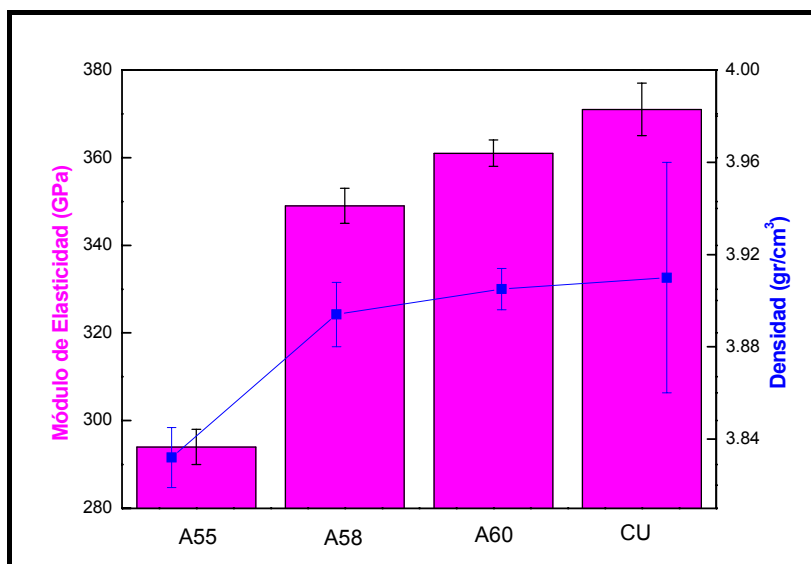
En esta sección se han evaluado las propiedades mecánicas de las piezas obtenidas mediante CIM y se ha comparado con las de las compactadas. Se ha estudiado la influencia del contenido de alúmina sobre el comportamiento mecánico de las piezas y se ha intentado establecer una relación entre la microestructura obtenida y dichas propiedades finales.

##### a) Módulo de Elasticidad (E)

En la figura 4.89 se observan los valores del módulo de elasticidad (E) para piezas con distintos contenidos de alúmina obtenidas mediante CIM y también de las

obtenidas mediante CU. Las características elásticas de un material cerámico dependen principalmente del enlace y, en el caso de materiales policristalinos, la porosidad también juega un papel importante, por eso en la figura 4.89 también se muestran los valores de densidad como una medida indirecta del nivel de porosidad presente en las piezas.

En las piezas inyectadas, se observa un incremento del módulo con el contenido de alúmina obteniéndose el mayor valor para las piezas producidas con el “feedstock” A60. Como se mencionó anteriormente esta propiedad está relacionada con la porosidad. Al aumentar la carga cerámica se produce un incremento en la densidad, y una menor porosidad por lo que el módulo es mayor.



**Figura 4.89.**-Módulo de elasticidad (barras) y densidad de las piezas de alúmina producidas mediante CIM y CU sinterizadas a 1600°C durante 2h.

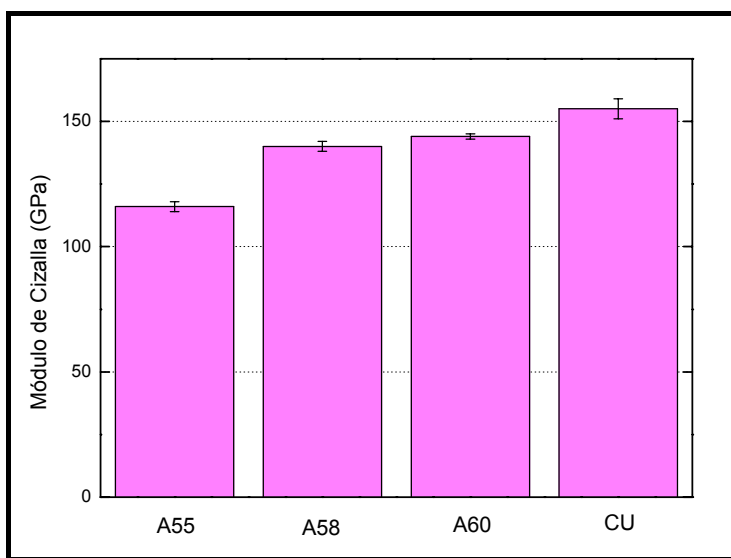
En el caso de las piezas obtenidas mediante CU se registraron valores de E más altos, esto podría atribuirse a una densidad ligeramente mayor. Sin embargo, si se tienen en cuenta las dispersiones en las medidas, se puede observar que la diferencia con respecto a la pieza obtenida mediante CIM con el “feedstock” A60 es muy pequeña. Adicionalmente las medidas de densidad y módulo de las piezas compactadas muestran una mayor dispersión lo que es atribuible a la anisotropía de la microestructura observada en las piezas obtenidas por esta vía.

Los valores de módulo reflejados en la bibliografía para piezas de alúmina están entre 344-402 GPa.<sup>69,91,94</sup>. Por lo tanto, los valores obtenidos (294-371 GPa)

son razonables teniendo en cuenta que la densidad alcanzada es del 98.7% de la teórica.

#### b) Módulo de Cizalla (G)

El módulo de cizalla es otra propiedad íntimamente relacionada con la densidad de las piezas. En concordancia con esto, en la figura 4.90 se muestra un comportamiento similar al observado con el módulo elástico en el que G aumenta con el contenido de alúmina. Nuevamente se observa una mayor dispersión en los valores obtenidos para las piezas compactadas reflejando su carácter anisótropo. Se han publicado valores de 145(3) GPa para piezas de alúmina compactadas con una densidad del 98.1%,<sup>69</sup> dicho valor es muy parecido al obtenido en este estudio (116-155 GPa)



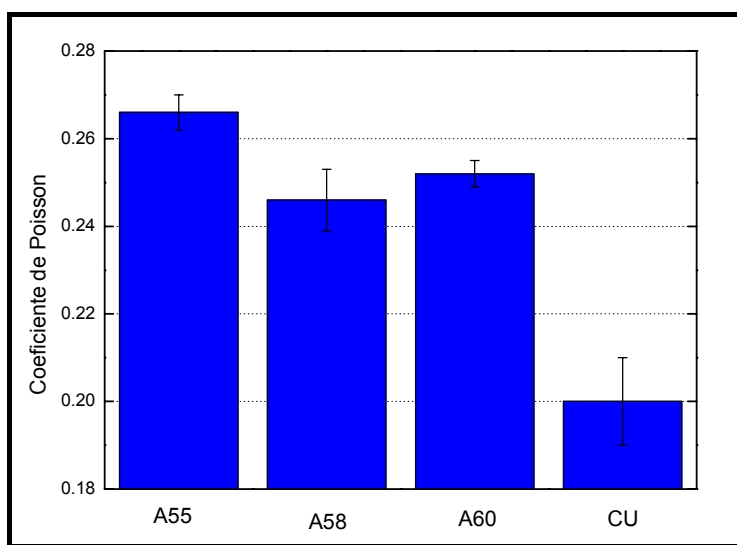
**Figura 4.90.**-Módulo de cizalla de las piezas de alúmina producidas mediante CIM y CU sinterizadas a 1600°C durante 2 horas.

#### c) Coeficiente de Poisson ( $\nu$ )

El coeficiente de Poisson es un parámetro que indica la relación entre las deformaciones laterales y axiales. En la figura 4.91 se muestran los coeficientes obtenidos para las piezas de alúmina inyectadas y las obtenidas mediante compactación uniaxial. Se observa un mayor valor para las piezas producidas con el “feedstock” A55 mientras las piezas fabricadas con el “feedstock” A58 y A60 presentan valores muy similares mostrando una mayor dispersión los datos obtenidos para la A58. Por otro lado, las piezas compactadas uniaxialmente exhibieron el valor más bajo de todas las piezas ensayadas. Teóricamente el coeficiente de Poisson para sólidos isótropos ideales es de 0.5. Si se tiene en cuenta este planteamiento, las piezas

compactadas se desvían bastante de este valor, por lo que se puede confirmar una vez más el carácter anisótropo de las piezas obtenidas por esta vía al exhibir un coeficiente de Poisson de 0.20. Esta anisotropía, como ya se comentó en capítulos anteriores, se encuentra relacionada con la microestructura de las piezas obtenidas mediante esta tecnología en la que persiste una mayor porosidad en la cara perpendicular a la carga que en la paralela.

El valor de coeficiente de Poisson encontrado en la bibliografía para alúmina densa está entre 0.20-0.25<sup>69,74</sup>. Los valores obtenidos en el presente estudio se encuentran dentro de dicho intervalo, siendo menores para las piezas compactadas (0.20) que para las inyectadas (0.25-0.27).



**Figura 4.91.**-Coeficiente de Poisson de las piezas de alúmina producidas mediante CIM y CU sinterizadas a 1600°C durante 2 horas.

#### d) Resistencia a Flexión.

En la figura 4.92 se muestra la resistencia a flexión de las piezas obtenidas mediante un ensayo de flexión a tres puntos. Las piezas inyectadas no mostraron una variación significativa en la resistencia con el contenido de alúmina, sin embargo las piezas con un 55% en volumen arrojaron una gran dispersión. Por otro lado, las piezas compactadas exhibieron la menor resistencia a flexión.

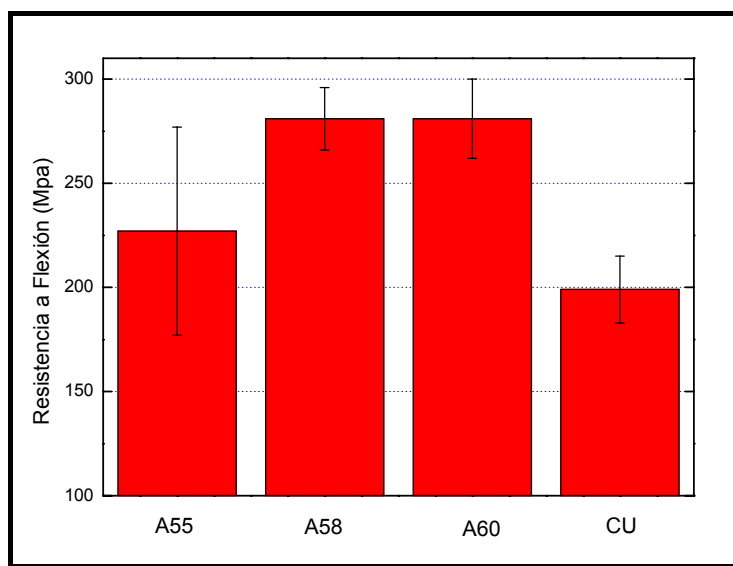
La resistencia a flexión está íntimamente relacionada con el nivel de porosidad de las piezas por dos razones: los poros reducen el área de la sección a través de la cual se aplica la carga y además actúan como concentradores de tensión. En el caso de las piezas A55 es lógico que el promedio de resistencia sea inferior ya que su microestructura reveló una mayor porosidad. Esta mayor porosidad proviene de una

mayor cantidad de ligante en las piezas en verde que dejó una alta porosidad en las piezas en marrón más difícil de eliminar con el proceso de sinterización.

Por otro lado, las piezas compactadas, pese a tener densidades ligeramente superiores a las piezas A58 y A60 mostraron una mayor porosidad precisamente en la superficie de aplicación de la carga por lo que el efecto de reducción del área de la sección de aplicación de ésta se hizo patente y produjo una gran reducción en la resistencia a flexión en comparación al resto de las piezas.

Los valores de resistencia a flexión para piezas de alúmina compactadas se sitúan entre 162-366 MPa dependiendo de las condiciones de sinterización y del tipo de aditivo empleado para mejorar la sinterización<sup>71,95</sup> los valores mayores se han obtenido para piezas con porosidad inferior al 5%. En el presente estudio, a pesar de tener densidades por encima del 98%, los valores se encuentran en torno a 200 MPa.

Respecto a las muestras inyectadas, los resultados obtenidos (227-281 MPa) están dentro del intervalo de valores encontrados en la bibliografía (195-390), los cuales varían dependiendo de la carga de polvo, de la secuencia de adición de los componentes durante el mezclado y de los aditivos empleados.<sup>28,35,42,56,58,64</sup>



**Figura 4.92**-Resistencia a flexión de las piezas de alúmina producidas mediante CIM y CU sinterizadas a 1600°C durante 2 horas.

## 4.6. APLICACIÓN EN ORTODONCIA: “BRACKETS” DENTALES

El trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral ha permitido hacer una transferencia de resultados a la empresa EuroOrtodoncia con la que se ha trabajado a lo largo de toda la Tesis.

El “feedstock” desarrollado, designado como A58 ha sido empleado para la producción de “brackets” dentales mediante microinyección de polvos ( $\mu$ PIM). Esta técnica es una adaptación del moldeo por inyección de polvos y consta de las mismas etapas. La mezcla seleccionada reúne los requisitos exigidos en la tecnología  $\mu$ PIM en cuanto a tamaño de partícula, viscosidad, resistencia en verde y viscosidad comentados previamente.

La metodología, tal y como se explicó en el apartado 3.2.3 consistió en optimizar las etapas de inyección y eliminación del ligante. La sinterización se llevó a cabo mediante los protocolos establecidos en la sección 3.2.1.6. Adicionalmente, se obtuvieron piezas mediante compactación uniaxial y se compararon con las obtenidas mediante la tecnología  $\mu$ PIM.

### 4.6.1. INYECCIÓN.

La metodología empleada fue similar a la usada en el proceso de inyección de las piezas de flexión pero teniendo en cuenta las diferencias en el equipo y en la geometría de las piezas.

La temperatura del molde se mantuvo igual que en el caso de las piezas de flexión inyectadas ya que esta temperatura fue la que mostró un mejor llenado del molde sin riesgos de exudación de la parafina.

La temperatura de inyección tuvo que incrementarse debido a que, al tratarse de una geometría tan complicada, a menores temperaturas se dificultaba el llenado de los nervios de la zona de retención del “bracket”. Fu *et al.*<sup>96</sup> coinciden en que existen algunos requerimientos en  $\mu$ PIM diferentes a los de PIM, entre ellos citan la necesidad de mayores temperaturas del molde o de inyección para evitar la pérdida rápida de calor del “feedstock” y asegurar un completo llenado de la cavidad del molde.

El volumen de inyección se varió hasta lograr un llenado completo de la geometría. De la misma manera, la velocidad de inyección también se modificó, una velocidad baja producía un llenado incompleto mientras una velocidad excesivamente alta producía rebabas en las piezas y dificultaba el desmoldeo. Se partió de una



postpresión mínima en la que aparecían leves hundimientos en la pieza hasta una presión máxima en la que aparecían rechupes, de esta forma se fijó el valor adecuado evitando prolongar los tiempos del ciclo. La tabla 4.25 muestra los parámetros optimizados para la inyección del “bracket”.

**Tabla 4.25.-Parámetros de inyección empleados**

Parámetro	Valor
Temperatura del molde (°C)	40
Perfil de Temperaturas hasta la boquilla (°C)	180-180-185
Volumen de inyección (mm <sup>3</sup> )	175
Velocidad de Inyección (mm/s)	120-50
Condición de post-presión durante 2 s (mm/s)	0.3-0.1

Tras la inyección se midió la densidad de las piezas para comparar con la densidad del “feedstock” de partida y con la densidad calculada mediante la regla de las mezclas (las piezas se pesaron en una balanza de 0.1 mg de precisión). En la tabla 4.26 se muestran dichos valores, se puede ver que la densidad de las piezas es ligeramente inferior al “feedstock” de partida, esto pudiera revelar una cierta porosidad en las piezas o indicar que existe una pérdida de alúmina durante el proceso. Esto se determinará mediante el análisis termogravimétrico. También se puede ver la baja dispersión en las medidas, prácticamente imperceptible a la escala empleada. Esto refleja una buena homogeneidad de las piezas alcanzada, no sólo por partir de una mezcla homogénea sino por una correcta selección de los parámetros de inyección

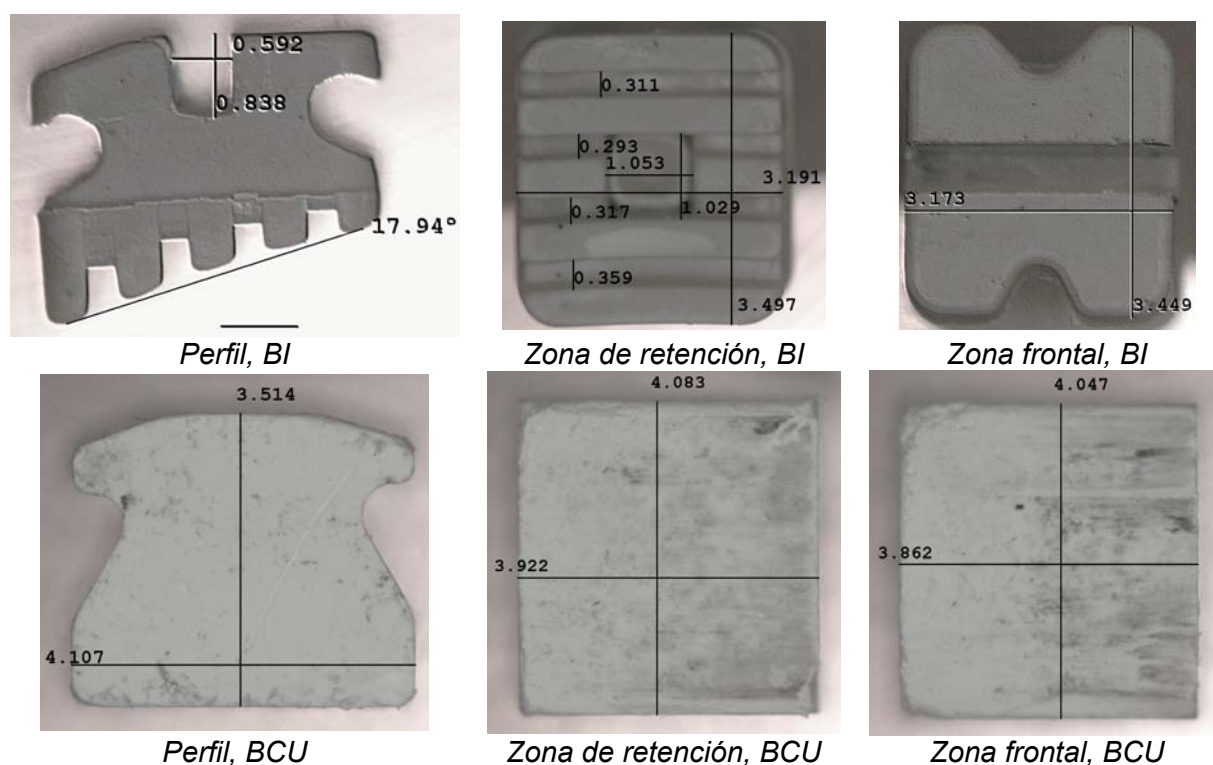
**Tabla 4.26.-Valores de densidad de la pieza en verde y del “feedstock” experimental y de referencia calculado mediante la regla de las mezclas**

	Pieza en verde	“Feedstock” (experimental)	“Feedstock” (referencia)
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	2.602±0.001	2.663±0.002	2.680

En la figura 4.93 se pueden ver las diferentes caras de las piezas inyectadas (BI). Se observa un correcto llenado de la cavidad del molde reflejado en la reproducción exacta de la geometría del mismo. Hay presencia de algunas rebabas

producto de la elevada temperatura empleada que fue necesaria para el adecuado llenado del molde, sin embargo éstas son fácilmente eliminadas incluso durante la etapa de extracción con disolventes.

Por otro lado también se pueden apreciar las piezas obtenidas mediante compactación uniaxial (BCU). Se observa que, a pesar de lo relativamente sencilla que es la geometría con respecto a los “brackets” inyectados, la reproducción exacta de la cavidad del molde no se logra, esto se puede apreciar observando las esquinas de las piezas que en algunos casos están incompletas o rotas. Adicionalmente se notan rastros de la fricción de la pieza con las paredes del molde durante la compactación y la extracción de la misma. Este problema no representa mayor riesgo ya que desaparece durante la sinterización.



**Figura 4.93.**-Diferentes vistas obtenidas mediante microscopía óptica de los “brackets” en verde inyectados (BI) y los compactados (BCU). Se indican algunas dimensiones en milímetros

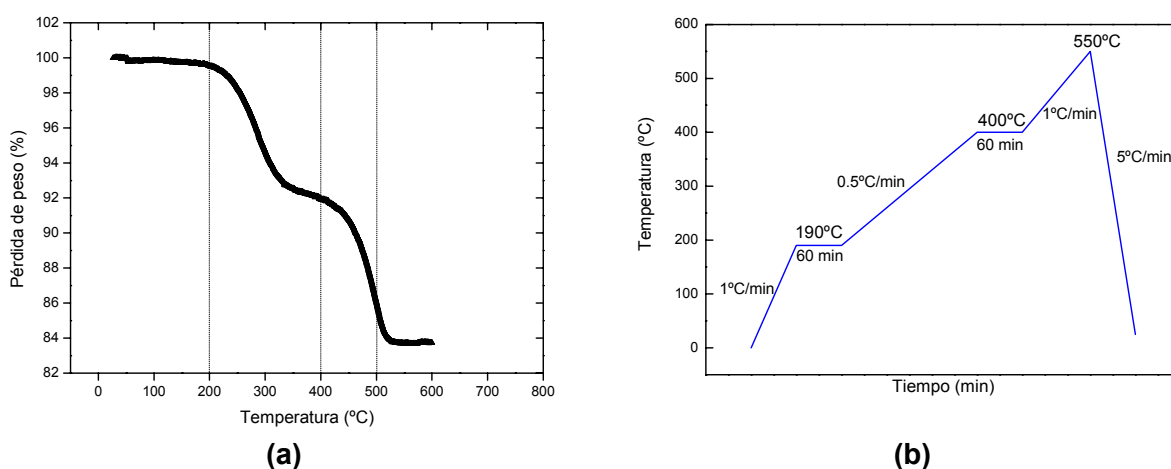
#### 4.6.2. ELIMINACIÓN DEL LIGANTE

El análisis termogravimétrico de la pieza en verde se empleó para diseñar el ciclo de eliminación térmica. El reducido tamaño de la pieza permitió estudiar la

descomposición del ligante en la propia pieza tal como se describió en el procedimiento experimental.

En la figura 4.94a se observa la pérdida de peso frente a la temperatura del “bracket” inyectado. Se puede confirmar la posible pérdida de alúmina durante la etapa de inyección (reflejada en una densidad de las piezas en verde menor a la del “feedstock”) y comentada en el apartado anterior ya que los restos no pirolizables a las temperaturas abarcadas están en torno a un 84% en peso y la cantidad de alúmina estaba en una proporción del 85% en el “feedstock”.

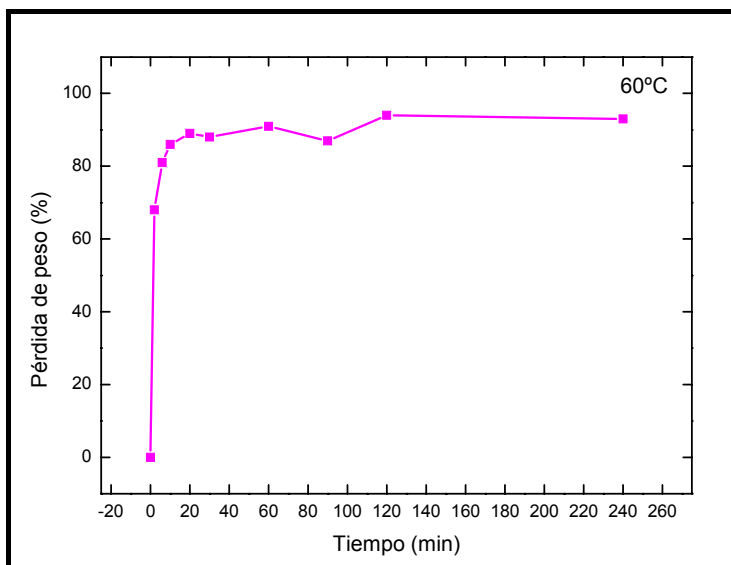
La curva de descomposición es similar a la del ligante puro. En ella se observan dos caídas bruscas de peso: una en torno a 190°C y otra en torno a 400°C. Teniendo estas dos caídas principales se diseñó el ciclo mostrado en la figura 3b, similar al aplicado a las piezas de flexión, en el que aparecen dos mesetas a las temperaturas indicadas donde existe una caída abrupta en el peso y una tercera meseta a 550°C para favorecer la total eliminación de los componentes orgánicos.



**Figura 4.94.-Eliminación térmica: (a) análisis termogravimétrico y (b) ciclo aplicado**

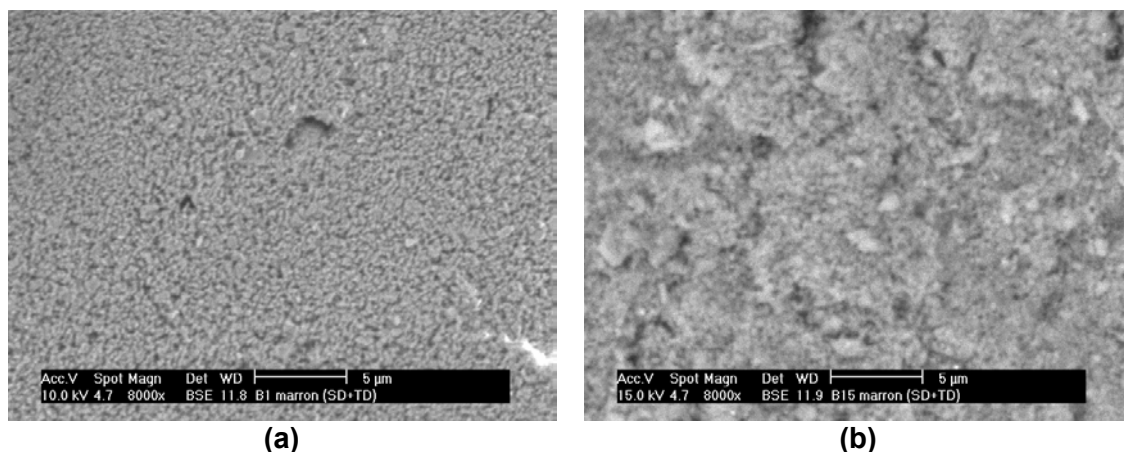
El ciclo térmico aplicado tiene una duración de 15 horas y debido a que algunas piezas sinterizadas poseían grietas en la zona del canal, atribuidas a la etapa de eliminación térmica, se procedió a diseñar un ciclo combinado de extracción con disolventes seguido de un ciclo de eliminación térmica. Para ello se sumergieron las piezas en heptano a 60°C. La figura 4.95 muestra la curva de eliminación de la parafina y el ácido esteárico con el tiempo de inmersión. A muy cortos tiempos de inmersión ya se observa una pérdida importante de peso y ya a partir de unos 20

minutos ya no se aprecia un aumento notable en la cantidad de componentes solubles eliminados.

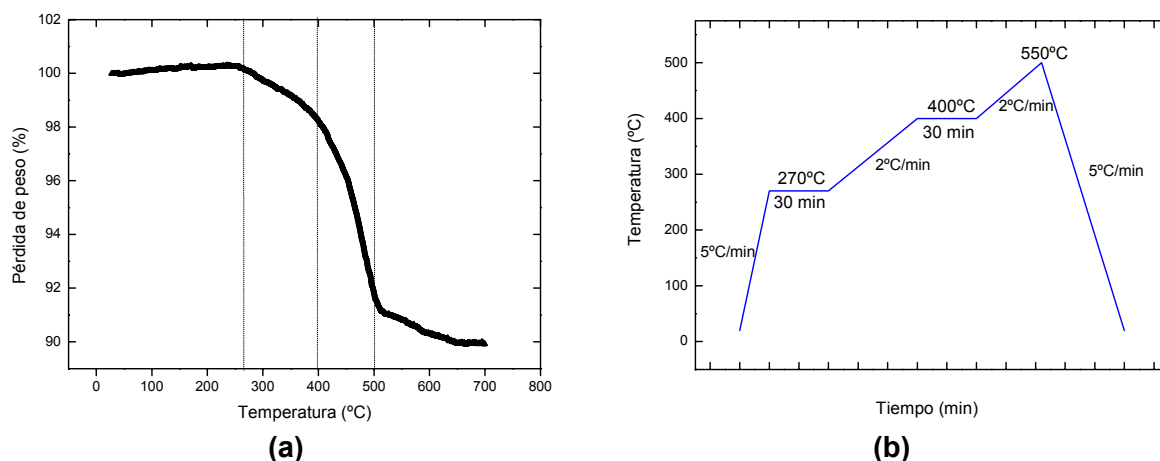


**Figura 4.95.-**Eliminación de PW mediante extracción con n-heptano

En la figura 4.96 se pueden observar las micrografías obtenidas mediante SEM de las piezas con 2 y 20 minutos de eliminación. Se puede apreciar la diferencia en porosidad siendo importante a los 20 minutos cuando ya se observa una microestructura caracterizada por un gran número de poros de mayor tamaño producto de una eliminación casi completa de los componentes solubles en el heptano. El tiempo óptimo de inmersión se estableció en 20 minutos. Transcurrido este tiempo de inmersión se realizó un análisis termogravimétrico de las piezas para el correcto diseño del ciclo térmico. En la figura 4.96a se observa la pérdida de peso frente a la temperatura de dichas piezas. Se observan dos caídas principales del peso de la pieza: una en torno a 270°C y otra en torno a 400°C. Teniendo en cuenta estas caídas principales se diseñó el ciclo mostrado en la figura 4.96b con dos mesetas a las temperaturas en cuestión y una rampa hasta 550°C para garantizar la total eliminación de los componentes orgánicos.



**Figura 4.96.**-Micrografías SEM de las piezas en verde sometidas a: (a) 2 minutos y (b) 20 minutos de inmersión en heptano



**Figura 4.97.**-Eliminación de PW mediante extracción con n-heptano

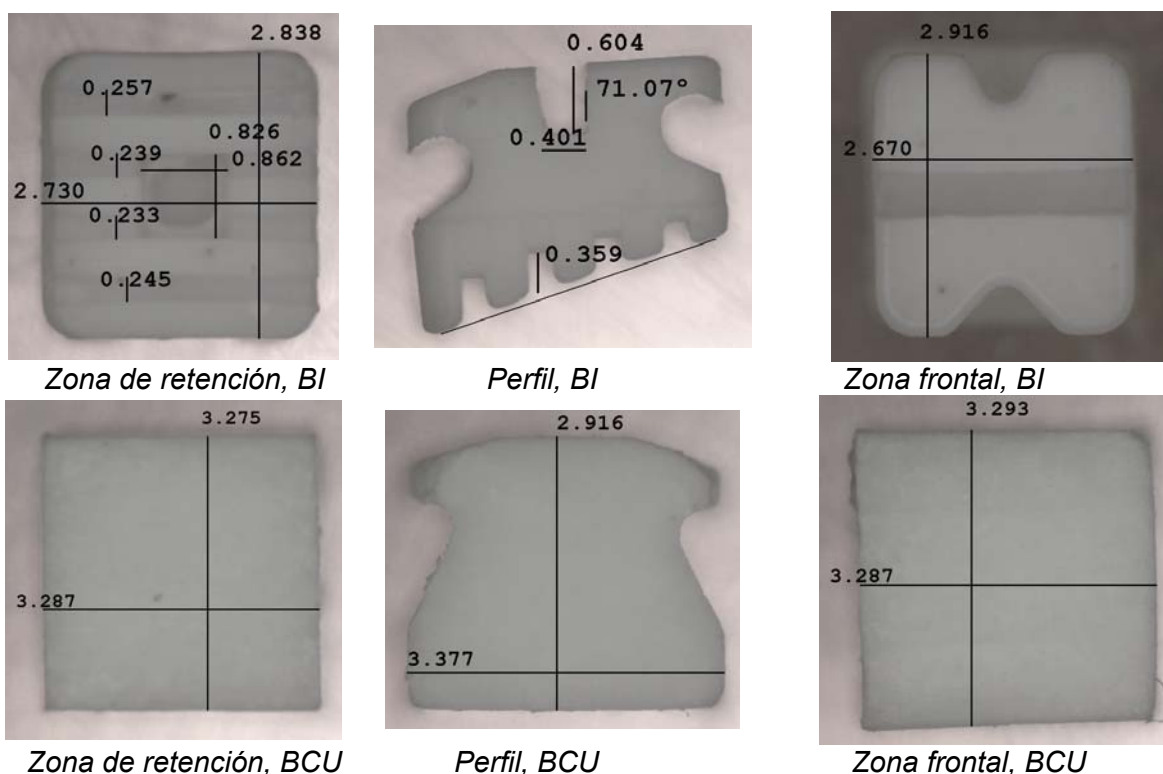
El ciclo combinado de extracción con disolventes y eliminación térmica permitió obtener piezas libres de defectos y permitió acortar los tiempos de eliminación de 15 horas que duraba el ciclo puramente térmico a 6 horas.

### 4.6.3. SINTERIZACIÓN Y PROPIEDADES FINALES

#### a) Sinterización

Tras someter las piezas al ciclo de sinterización optimizado se obtuvieron las piezas mostradas en la figura 4.98. Las piezas poseen una densidad de  $3.951 \pm 0.029$ . Esta densidad, medida con un picnómetro de helio permite concluir acerca de la porosidad cerrada en las piezas la cual es prácticamente nula. La dificultad de medir

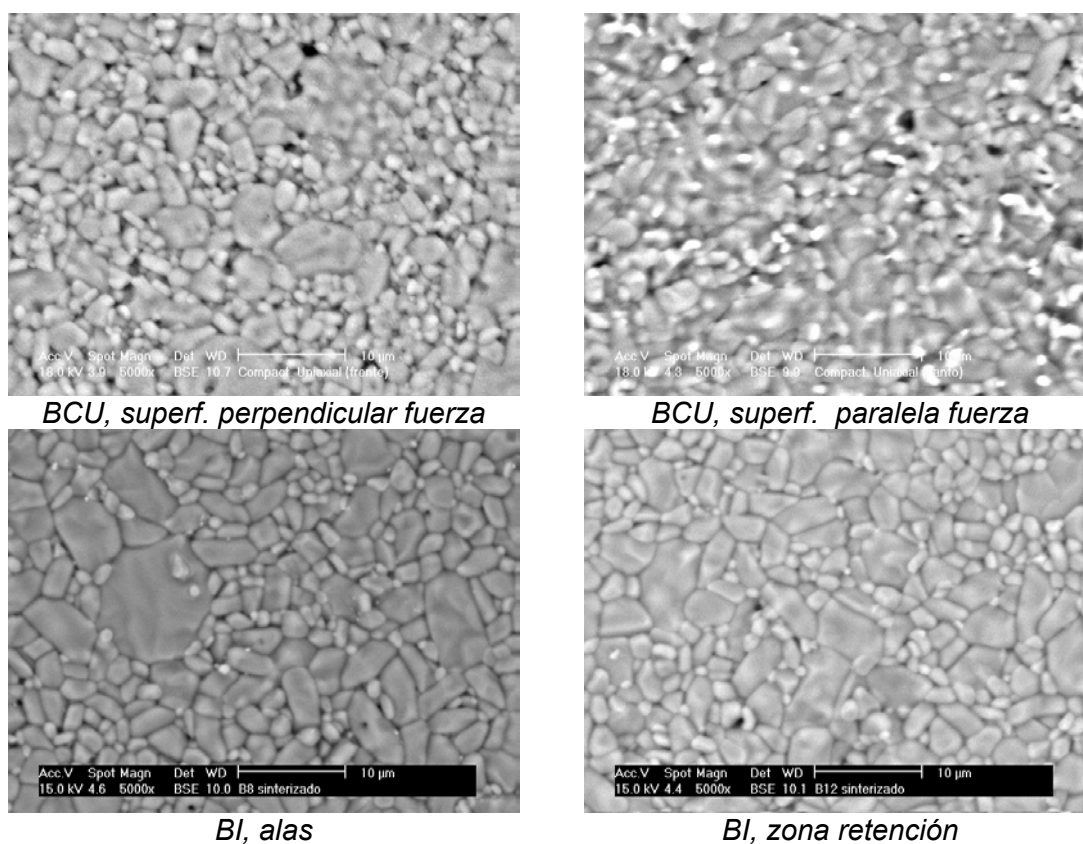
las densidades de las piezas mediante otra técnica no permite deducir sobre la porosidad abierta presente en las mismas. En cuanto a la contracción lineal, ésta está en torno a un  $15\pm 1\%$  en los “brackets” inyectados. Por otro lado las piezas compactadas mostraron una menor densidad ( $3.840\pm 0.025$ ) y una contracción dimensional más desigual en torno al 15-18%.



**Figura 4.98.**-Piezas sinterizadas compactas obtenidas mediante compactación uniaxial (BCU) y microinyección (BI).

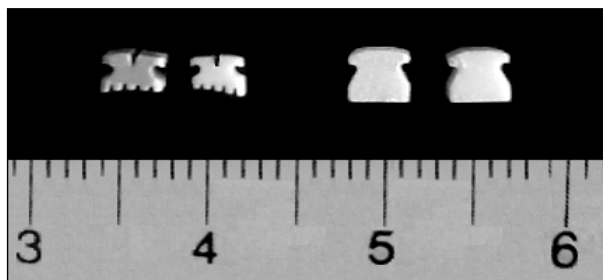
Adicionalmente, y a simple vista el acabado superficial de los “brackets” inyectados es superior al de las piezas compactadas. También hay que destacar que, mientras la pieza observada en el caso de los “brackets” inyectados constituye la pieza final lista para poner al paciente, los “brackets” compactados son apenas una preforma que deberá ser sometida a diversas operaciones de mecanizado para adquirir la geometría final deseada. En el caso de los materiales cerámicos, dichas operaciones constituyen una amenaza para las propiedades mecánicas de la pieza produciendo microgrietas que suelen producir fallo catastrófico en la pieza durante el tratamiento del paciente o durante el desmontaje.

En la figura 4.99 se puede observar la microestructura de diferentes superficies de las piezas compactadas e inyectadas. En las piezas compactadas, en concordancia con los valores de densidad obtenidos, se observa una mayor porosidad, mientras que en las piezas inyectadas esta porosidad es menor. Por otro lado, la microestructura en las piezas compactadas varía dependiendo de la superficie mostrando una vez más el carácter anisótropo de las piezas obtenidas mediante este proceso. Las piezas inyectadas muestran una microestructura homogénea en todas las superficies.



**Figura 4.99.**-Micrografías SEM de las piezas compactadas e inyectadas.

Finalmente en la figura 4.100 se pueden apreciar fotografías de las piezas en verde y sinterizadas obtenidas mediante ambas tecnologías

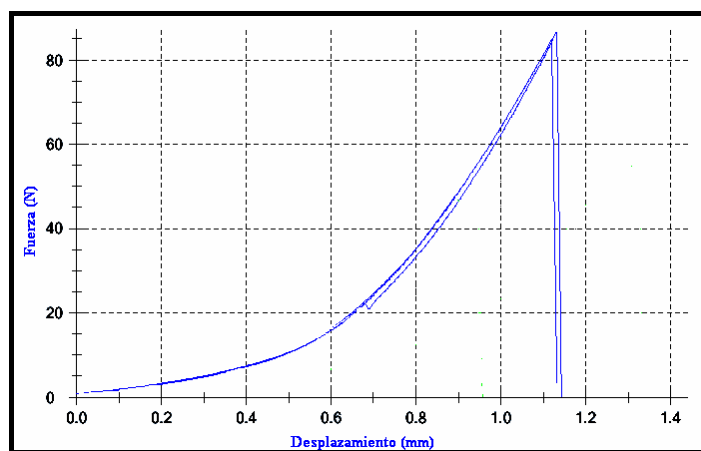


**Figura 4.100.**-Piezas sinterizadas inyectadas (izq.) y compactadas (dcha.)

### b) Ensayos de Adhesión

Se realizaron ensayos de adhesión a las piezas inyectadas. La curva típica obtenida se muestra en la figura 4.101. Las piezas ensayadas se desprendieron del sustrato cerámico tras la aplicación de una fuerza máxima de  $69.8 \pm 10.3$  N. valor éste superior a los alcanzados por los equivalentes “brackets” plásticos ( $62.5 \pm 11.3$ ).

Este comportamiento ante el ensayo de tracción indica que la pieza tendrá un desempeño adecuado durante el tratamiento de ortodoncia ya que se ha demostrado que la fuerza máxima aplicada en la mordida de un ser humano es de aproximadamente 30 N por lo que, para que un “bracket” pueda ser empleado en ortodoncia debe soportar una fuerza de 40N, y tras la aplicación de esta fuerza la pieza no falló. Otro aspecto importante es que después de aplicar la fuerza máxima, la pieza se desprendió por la base que es lo deseable en este tipo de aplicaciones ya que si el “bracket” se rompe hay que recurrir a técnicas de fresado y otros implementos que pueden causar severos daños al esmalte dental.



**Figura 4.101.**-Curva típica obtenida durante el ensayo de tracción de los “brackets” inyectados



Este ensayo revela además la ventaja del proceso  $\mu$ PIM para la producción de “brackets” dentales ya que permite, pese a la complejidad de la geometría, una buena reproducción de la zona de retención del “bracket”. En el caso de otros procesos como el de compactación uniaxial hay que recurrir a etapas de mecanizado que son desfavorables para las piezas cerámicas porque producen microgrietas que se propagan con mayor facilidad ante cualquier esfuerzo aplicado y en la mayoría de los casos el “bracket” rompe dejando restos en la pieza dental que hay que eliminar pudiendo causar daños al esmalte.

### **c) Citotoxicidad**

Se han realizado estudios sobre los “brackets” producidos que demuestran que no son citotóxicos y tienen una buena compatibilidad sobre células de mamífero por lo que no implican ningún riesgo para la salud del paciente.

Se ha cumplido uno de los objetivos de esta Tesis Doctoral al obtener “brackets” de alúmina mediante  $\mu$ PIM. El empleo de esta tecnología para la producción de este tipo de piezas es novedoso y constituye un gran aporte al campo de la ortodoncia y de los materiales. El sistema ligante desarrollado para el conformado de los “brackets” está constituido por un polímero termoplástico, cera y un agente de acoplamiento que son compuestos disponibles comercialmente. La eliminación de este sistema se lleva a cabo en tiempos relativamente cortos y no requiere el empleo de equipos complejos a diferencia de la mayoría de los sistemas ligantes comerciales protegidos por patentes. Las piezas obtenidas presentan una buena reproducción de la geometría, excelente acabado superficial, buenas propiedades de adhesión. Adicionalmente, los ensayos de citotoxicidad demuestran estos “brackets” no representan ningún riesgo para la salud del paciente.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- <sup>1</sup> J.E. Goodrich, R.S. Porter. "A Rheological Interpretation of Torque-Rheometer data", *Polymer Engineering and Science* 7 (1967) 45-51.
- 2 J. Guillen Mallette, R. Rios Soberanis. "Evaluation of rheological properties of non-newtonian fluids in internal mixers: An alternative method based on the power law model", *Polymer Engineering and Science*, 38(9) (1998), 1436–1442.
- 3 G. Herranz, B. Levenfeld, A. Várez, J.M. Torralba. "Development of a New Feedstock Formulation based on High Density Polyethylene for MIM of M2 High Speed Steels", *Powder Metallurgy*, 48(2), (2005) 134-138.
- 4 E. Rodríguez Senín. "Desarrollo del Proceso de Moldeo por Inyección de Polvos para la Obtención de Ferritas Blandas Utilizando Sistemas Ligantes Termoplásticos y Termoestables", Tesis Doctoral Universidad Carlos III de Madrid. 2007.
- 5 A. Genovese, G. Amarasinghe, M. Glewis, D. Mainwaring, R.A. Shanks. "Crystallisation, melting, recrystallisation and polymorphism of n-eicosane for application as a phase change material", *Thermochimica Acta*, 443(2) (2006), 249-258.
- 6 G.B. Tiwan, S.P. Srivastava, D.C. Pandey, R.C. Purohit, A.K. Saxena, S.K. Goyal, T.S. Rawat. "Thermally Induced Phase-Transitions in Petroleum Waxes from some typical Indian Crude Oils", *Petroleum Science and Technology*, 15(3&4) (1997), 335–346.
- 7 I. Krupa, G. Miková, A.S. Luyt. "Polypropylene as a Potencial Matrix for the Creation of Shape Stabilized Pahse Change Materials" *European Polymer Journal* 43 (2007) 895-907.
- 8 J. Areizaga, M. Cortázar, J.M. Elorza, J.J. Iruin. "Polímeros", Editorial Síntesis, Madrid, España 2002.
- 9 B. Wunderlich. "Thermal analysis", Academic Press Inc., San Diego (USA), 1990.
- 10 B. Fillon, J.C. Wittmann, B. Lotz, A. Thierry. "Self-nucleation and recrystallization of isotatic polypropylene ( $\alpha$  phase) investigated by differential scanning calorimetry", *Journal of polymer science: Part B. Polymer physics*, 31(10), 1993, 1383–1393.
- 11 A.J. Müller, M.L. Arnal. "Thermal fractionation of polymers", *Progress in Polymer Science*, 30(5) (2005), 559–603.
- 12 M.L. Arnal, J.J. Sánchez, A.J. Müller. "Miscibility of linear and branched polyethylene blends by thermal fractionation: use of the successive self-nucleation and annealing (SSA) technique", *Polymer*, 42(16) (2001), 6877–6890.

- 13 T. Nishi, T.T. Wang. "Melting Point Depression and Kinetic Effects of Cooling on Crystallization in Poly(vinylidene fluoride)-Poly(methyl methacrylate) Mixtures", *Macromolecules*, 8(6) (1975), 909–915.
- 14 J.P. Runt. "Crystalline Polymer Blends" in *Polymer Blends Volume 1: Formulation*, D. R. Paul, C.B. Bucknall (eds.), John Wiley & Sons, New York (USA), 2000.
- 15 L.A. Utracki (Editor). "Polymer Blends Handbook, vol.1", Kluwer Academic, Dordrecht (Netherlands), 2002.
- 16 J.D. Hoffman, J.J. Weeks. "Melting Process and the Equilibrium Melting Temperature of Polychlorotrifluoroethylene", *Journal of Research of the National Bureau of Standards: A. Physics and Chemistry*, 66A(1) (1962), 13–28.
- 17 W.W. Graessley. "The Entanglement Concept in Polymer Rheology - Advances in polymer science, 16", Springer-Verlag, New York (USA), 1974.
- 18 A. Horta Subyaga. "Macromoléculas", UNED, Madrid, 1982.
- 19 M.A. Porter "Effects of Binder Systems for Metal Injection Molding" Master's Thesis. Lulea University of Technology, 2003.
- <sup>20</sup> O.F. Noel, J.F. Carley. "Properties of polypropylene-polyethylene blends", *Polymer Engineering and Science*, 15(2) (1975)117–126.
- 21 M. German, A. Bose. "Injection Molding of Metals and Ceramics", Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, USA, (1997)
- 22 R.M. German. "Powder Injection Molding", Metal Powder Industries Federation, Princeton (USA), 1990.
- 23 B.C. Mutsuddy, R. G. Ford. "Ceramic Injection Molding", Chapman & Hall, London(UK), 1995.
- 24 J.A. Brydson. "Plastics materials", 7th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, Boston (USA), 1999.
- 25 L. Nyborg, E. Carlström, H. Bertilsson. "Guide to the injection moulding of ceramics and hardmetals.-Special consideration of fine powder", *Powder Metallurgy*, 41 (1998), 41-44.
- 26 S.T. Lin, R.M. German. "Interaction Between Binder And Powder In Injection Moulding of Alumina", *Journal of Materials Science*, 29 (1994), 5207-5212.
- 27 T.Y. Chan, S.T. Lin. "Effects of Stearic Acid on The Injection Molding of Alumina", *Journal of the American Ceramic Society*, 78(10) (1995), 2746-2752.
- 28 R.Y. Wu, W.C. J. Wei. "Torque evolution and effects on alumina feedstocks prepared by various kneading sequences", *Journal of the European Ceramic Society*, 20(1) (2000), 67–75.

- 29 M. Takahashi, H. Kihira, T. Ota, S. Suzuki. "Mixing and Behavior in the Ceramic Oxide/thermoplastic resin system near CPVC", Journal of the American Ceramic Society of Japan, Int. Edition, 101 (1993), 665-670.
- 30 J.H. Dow, M.D. Sacks, A.V. Shenoy. "Dispersion of Alumina Particles in the Polyethylene Melts", Ceramic Powder Science III, Edited by G. L. Messing et al. , The American Ceramic Society, Westerville, OH (1990), 431-442.
- 31 H.Y. Juang, M.H. Hon. "Effect of solid content on processing stability for injection molding of alumina evaluated by Weibull statistics", Journal of Ceramic Society of Japan, 103(5) (1995), 430-433.
- 32 H. Bohm, S. Blackburn. "Effect of Mixing Procedure on Fine Alumina Paste Extrusion", British Ceramic Transactions, 93(5) (1994), 169-170.
- 33 B.C. Mutsuddy. "Injection Moulding Research Paves Way to Ceramic Engine Parts", Industrial Research and Development, 25 (1983), 76-80.
- 34 V.A. Krauss, E.N. Pires, A.N. Klein, M.C. Fredel. "Rheological properties of alumina injection feedstocks", Materials Research, 8(2) (2005), 187-190.
- 35 W. C. Wei, S. J. Tsai, K. C. Hsu. "Effects of Mixing Sequence on Alumina Prepared by Injection Molding", Journal of the European Ceramic Society, 18 (1998), 1445-1451.
- 36 W.W. Yang, K.Y. Yang, M.H. Hon. "Effects of PEG Molecular Weights on Rheological Behavior of Alumina Injection Molding Feedstocks", Materials Chemistry and Physics 78 (2002), 416-424.
- 37 M.J. Edirisinghe, J.R.G. Evans. "Rheology of ceramic injection moulding formulations", British Ceramic Transactions and Journal, 86 (1987), 18-22.
- 38 W.J. Tseng. "Influence of Surfactant on Rheological Behaviors of Injection-molded Alumina Suspensions", Materials Science and Engineering, A289 (2000), 116-122.
- 39 J.H. Song, J.R.G. Evans. "Ultrafine ceramic powder injection moulding: The role of dispersants", Journal of Rheology, 40(1) (1996), 131-152.
- 40 J.H. Song and J.R.G. Evans. "Flocculation after injection molding in ceramic suspensions", Journal of Materials Research. 9(9) (1994), 2386-2397.
- 41 M.J. Edirisinghe, H.M. Shaw, K.L. Tomkins. "Flow behaviour of Ceramic Injection Moulding Suspensions", Ceramics International, 18 (1992) 193-200.
- 42 S.T. Paul Lin, R.M. German. "The Influence of Powder Loading and Binder Additive on the Properties of Alumina Injection-Moulding Blends", Journal of Material Science, 28 (1994), 5367-5373.

- 43 C.I. Cheng, B.O. Rhee, M.Y. Cao, C.X. Liu. "Requirements of Binder for Powder Injection Molding", *Advances in Powder Technology*, 3(1989), 67-68.
- 44 F. Allaire, B. Marple, J. Boulanger. "Injection Molding of Submicrometer Zirconio: Blend Formulation and Rheology", *Ceramics Internacional*, 20 (1994) 319-325.
- 45 J.J. Reddy, N. Ravi, M. Vijayakumar. "A simple Model for Viscosity of Powder Injection Moulding Mixes with Binder Content above Powder Critical Binder Volume Concentration", *Journal of the European Ceramic Society*, 20 (2000), 2183-2190.
- 46 M. Takahashi, S. Suzuki, H. Nitnada, E. Arai. "Mixing and Flow Characteristics in the Alumina/Thermoplastic Resin System", *Journal of the American Ceramic Society*, 71(12) (1988), 1093-1099.
- 47 J.J. Reddy. "Novel Method for Assessment of Critical Powder Packing during Powder Forming", *Powder Metallurgy*, 39(4) (1996), 281-285.
- 48 T. Zhang, J.R.G. Evans. "Predicting The Viscosity of Ceramics Injection Moulding Suspensions", *Journal of the European Ceramic Society*, 5 (1989), 165-172.
- 49 G. Aggarwal, S.J. Park, I. Smid. "Development of Niobium Powder Injection Molding: Part. I. Feedstock and Injection Molding", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 24 (2006), 253-262.
- 50 B.C. Mutsuddy, R. Kahn. "A Practical Approach in Relating Capillary Viscosity and Spiral-lentgh Data for Holding Ceramic Mixes", *Forming of Ceramics*, J.A. Mangels, G.L. Messing (Eds), American Ceramic Society, Columbus(USA), (1984), 251-258,
- 51 J.L. Arazo Urraca. "Manual del Inyector: Inyección de Termoplásticos", *Plastic Comunicación*, S.L. Barcelona (España ), 1999.
- 52 V. Goodship. "Arburg: Practical Guide to Injection Moulding", *Rapra Technology Limited*, Shawbury(UK), 2004.
- 53 B.C. Mutsuddy. "Study of Ceramic Injection Molding Parameters", *Advanced Ceramic Materials*, 2 (3A) (1987), 213-218.
- 54 N. Piccirillo, D. Lee. "Jetting Phenomenon in Powder Injection Molding", *The International Journal of Powder Metallurgy*, 28 (1) (1992), 13-25.
- 55 G. Herranz. "Desarrollo de Nuevas Formulaciones de Ligantes Basadas en Polietileno de Alta Densidad para el Procesado de Aceros Rápidos de Tipo M2 mediante Moldeo por Inyección de Metales", *Tesis Doctoral*, Universidad Carlos III de Madrid, 2004.
- 56 W.C. Wei, R.Y. Wu, S.J. Ho. "Effects of Pressure Parameters on Alumina made by Powder Injection Moulding", *Journal of the European Ceramic Society*, 20 (2000), 1301-1310.

- 57 M. Trunec, J. Cihlar. "Thermal removal of multicomponent binder from ceramic injection mouldings", *Journal of the European Ceramic Society*, 22(13) (2002), 2231-2241.
- 58 K.S. Hwang, C.C. Hsieh. "Injection-Molded Prepared with Mg-Containing Binders", *Journal of American Ceramic Society*, 88(9) (2005), 2349-2353.
- 59 J.K. Wright, J.R.G. Evans. "Kinetics of Oxidative Degradation of Ceramic Injection-Moulding Vehicle", *Journal of Material Science*, 26 (1991) 4897-4904.
- 60 T. Jardiel, M. E. Sotomayor, B. Levenfeld, A. Várez. "Optimization of the Processing of 8-YSZ Powder by Powder Injection Molding for SOFC Electrolytes", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 5(6) (2008), 574-581(8).
- 61 J.R.G. Evans. "Injection Moulding" *Materials Science and Technology: A comprehensive Treatment*, Edited by R.W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer. Wiley-VCH (1993), 269-309.
- 62 W.W Yang, K. Y. Yang, M. C. Wang, M. H. Hon. "Solvent Debinding Mechanism for Alumina Injection Molded Compacts with Water-Soluble Binders", *Ceramisc International* 29 (2003) 745-756.
- 63 R.M. German, A. Bose. "Injection molding of metals and ceramics", *Metal Powder Industries Federation*, Princeton (USA), 1997.
- 64 H.I. Bakan. "Injection Moulding of Alumina with Partially Water Soluble Binder System and Solvent Debinding Kinetics", *Materials Science and Technology*, 23(7) (2007), 787-791.
- 65 V. A. Krauss, A. A. M. Oliveira, A. N. Klein, H. A. Al-Qureshia, M. C. Fredel. "A model for PEG removal from alumina injection moulded parts by solvent debinding", *Journal of Materials Processing Technology*, 182(1-3) (2007), 268–273.
- 66 W. C. Wei, S. J. Tsai, K. C. Hsu. "Effects of Mixing Sequence on Alumina Prepared by Injection Molding", *Journal of the European Ceramic Society*, 18 (1998) 1445-1451
- 67 H. Erkalfa, Z. Misirli, T. Baykara. "The Effect of TiO<sub>2</sub> and MnO<sub>2</sub> on Densification and Microstructural Development of Alumina", *Ceramics Internacional*, 24 (1998) 81-90.
- 68 Y. F. Hsu, S.F. Wang, T.W. Cheng. "Effects of Additives on the densification and Microstructural Evolution of Fine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powder", *Materials Science and Engineering*, A362 (2003) 300-308.
- 69 B.A. Latella, B. H. O'Connor. "Processing High-purity and Liquid-phase-Sintered Alumina Ceramics using locally Synthesized Alumina Powders", *Journal of Materials Science*, 33 (1998) 877-886
- 70 H. Erkalfa, Z. Misirli, T. Baykara. "Densification of Alumina at 1250°C with MnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> Additives", *Ceramics Internacional*, 21 (1995) 345-348.

- 71 M. Sathiyakumar, F.D. Gnanan. "Influence of MnO and TiO<sub>2</sub> Additives on Density, Microstructure and Mechanical Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Ceramics International*, 28 (2002) 195-200
- 72 M. Takahashi, Y. Masuda, S. Suzuki. "Compaction and Sintering Behavior of a High Purity Alumina Powder Treated with Coupling Agents", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 101 (5) (1993) 569-574.
- 73 K. H. Brosnan. "Sintering of Alumina Parts with Microwave Energy", Thesis in Materials Science and Engineering, The Pennsylvania State University. 2002.
- 74 M. Barsoum. "Fundamentals of Ceramics", McGraw-Hill International Editions, Singapur, 1997
- 75 G.E.S. Brito, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli. "Anisotropy of Crystallite Growth During Sintering of SnO<sub>2</sub> xerogels", *Journal of Materials Science*, 31 (1996) 4087-4092
- 76 J.S. Sung, K.D. Koo, J.H. Park. "Lamination and Sintering Shrinkage Behavior in Multilayered Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (3) (1999) 537-544.
- 77 N. Hirose, J. Asami. "Prediction on deformation of fine powder green compact after sintering by computer simulation", *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 41 (1994), 1400-1404.
- 78 K. Uematsu, S. Ohsaka, M. Okumiya. "Grain Oriented Microstructure of Alumina Ceramics made through Injection Molding Process" *Journal of the American Ceramic Society*, 80 (5) (1997) 1313-1315.
- 79 K. Uematsu, H. Ito, S. Osaka. H. Takahashi, N. Shinohara, M Okumiya. "Characterization of Particle Packing in an Injection Molded Green Body", *Journal of The American Ceramic Society*, 78 (11) (1995) 3107-3109.
- 80 P. M. Raj, W.R. Cannon. "Anisotropic Shrinkage in Tape-cast Alumin: role of Processing Parameters and Particle Shape", *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (10) (1999) 2619-2625.
- 81 D. S. Park, C. W. Kim. "A Modification of Tape Casting for Aligning the Whiskers", *Journal of Materials Science*, 34 (1999) 5827-5832.
- 82 K. Annika, R. Edoardo, C. Roger, G. Carmen. "Anisotropic Sintering Shrinkage of Tape-cast Alumina", *Chalmers Tekniska Hogskola, Doktorsavhandlingar*, 1525 (1999) 1-8.
- 83 K. Annika, R. Edoardo, G. Carmen. "Comparison of Different Binders for Water-based Tape Casting of Alumina" *Chalmers Tekniska Hogskola, Doktorsavhandlingar*, 1525 (1999) 2123-2131.
- 84 H. Michael, J.N. Alwin, G. Peter, P. Guenter. "Slip Casting og SiC-whisker-reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>", *Journal of the American Ceramic Society*, 72 (1989) 765-769.

- <sup>85</sup> T. Zhang, S. Blackburn, J. Bridgwater. "Debinding and Sintering Defects form Particle Orientation in Ceramic Injection Moulding", *Journal of Materials Science*, 31 (1996) 5891-5896.
- 86 A. Shui, N. Uchida, K. Uematsu. "Origin of Shrinkage Anisotropy during Sintering for Uniaxially Pressed Alumina Compacts", *Powder Technology*, 127 (2002) 9-18.
- 87 K. Uematsu, H. Ito, H. Takahashi, N. Shinohara, M. Okumiya. "Characterisation of Particle Packing in an Injected Molded Green Body", *Journal of the American Ceramic Society*, 78 (1995) 3107-3109.
- 88 H. Uematsu, S Ohsaka, H. Takahashi, N. Shinohara, M. Okumiya, Y. Yokota, K. Tamiya, S. Takahashi, T. Ohira. "Characterisation of Micro and Macrostructure of Injection-moulded Green Body by Liquid Immersion Method", *Journal of the European Ceramic Society*, 17 (1996) 177-181
- 89 S. Krug, J.R.G. Evans, J.H.H. ter Maat. "Differential Sintering in Ceramic Injection Moulding: Particle Orientation Effects", *Journal of the European Ceramic Society*, 22 (2002) 173-181
- 90 A. Shui, Z. Kato, S. Tanaka, N. Uchida, K. Uematsu. "Sintering Deformation Caused by Particle Orientation in Uniaxially and Isostatically Pressed Alumina Compacts", *Journal of the European Ceramic Society*, 22 (2002) 311-316.
- 91 W.E. Lee, W.M. Rainforth. "Ceramic Microstructures", Chapman & Hall, London, UK, 1994.
- 92 C.A. Handwerker, P.A. Morris, R.L. Coble, "Effects of Chemical Inhomogeneities on Grain Growth and Microstructure in  $Al_2O_3$ ". *Journal of the American Ceramic Society*, 72(1) (1989), 130-136.
- 93 A. Roosen, H Kent Bowen. "Influence of Various Consolidation Techniques on the Green Microstructure and Sintering Behavior of Alumina Powders", *Journal of the American Ceramic Society*, 71 (11) (1988) 970-977.
- 94 W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann. "Introduction to Ceramics", 2nd ed, John Wiley & Sons, New York (USA), 1976.
- 95 N. Shinohara, M. Okumiya, T. Hotta, K. Nakahira, M. Naito, K. Uematsu. "Formation Mechanism of Processing Defects and their Relevance to the Strength in Alumina Ceramics Made by Powder Compaction Process", *Journal of Materials Science* 34 (1999) 4271-4277.
- 96 G. Fu, N. H. Loh, S.B. Tor, Y. Murakoshi, R Maeda, „Replication of Metal Microstructures by Micro Powder Injection Molding“, *Materials and design* 25 (2004) 729-733.



# **CAPITULO 5**

## **CONCLUSIONES**

---



# CAPÍTULO 5

## CONCLUSIONES

La realización de esta Tesis Doctoral ha permitido desarrollar el proceso de moldeo por inyección de polvos para la obtención de piezas de alúmina. Se han optimizado todas y cada una de las etapas del proceso desde la preparación del ligante hasta la sinterización.

- ❖ El estudio de las mezclas de HDPE con cera parafina y cera Fischer Tropsch mediante la técnica de autonucleación y recocidos sucesivos (SSA) permitió fraccionar al polímero en presencia de los dos tipos de cera. Determinando la variación de las fracciones generadas durante el SSA con la composición y estimando la cantidad relativa de las mismas se pudo concluir que en ambos sistemas prevalece un efecto diluyente de la cera sobre el polietileno y no existe cocrystalización. Este efecto diluyente fue más acusado en las mezclas con parafina. Las mezclas HDPE/PW resultaron las más idóneas para el proceso PIM ya que además su descomposición, estudiada mediante análisis termogravimétrico, ocurre en un intervalo amplio y en dos etapas, lo que resulta ventajoso para la estabilidad dimensional de la pieza durante la etapa de eliminación del ligante

- ❖ La composición óptima del sistema ligante fue de 50/46/4 HDPE/PW/SA. (% en volumen). Esta mezcla exhibió un comportamiento pseudoplástico con una viscosidad adecuada para el proceso de inyección.
- ❖ El estudio de los parámetros reológicos de los “feedstocks” en función de la carga permitió determinar la idoneidad de éstos para el proceso de inyección. Todas las mezclas exhibieron un comportamiento pseudoplástico con viscosidades adecuadas y valores de  $n$  comprendidos entre 0.42 y 0.60 a las temperaturas evaluadas. El esfuerzo umbral, calculado mediante dos modelos, mostró una tendencia ascendente con la carga. La energía de activación de los “feedstocks” está entre 22-26 kJ/mol, a excepción del “feedstock” con mayor carga que exhibió la menor dependencia (6 kJ/mol). Estos valores están dentro de los límites aconsejados para el proceso.
- ❖ La carga crítica, determinada mediante modelos matemáticos (65%) y experimentalmente (62%) permitió estimar una carga óptima del 58% (mezcla A58). Cargas superiores a ésta mostraban un punto de inflexión en las propiedades reológicas que indicaban que se estaba próximo a la región de carga crítica (mezcla A60).
- ❖ Tras la inyección las piezas en verde mostraron una resistencia adecuada (15 MPa) con una densidad del 97% respecto a la densidad del “feedstock” lo que refleja una baja porosidad. La microestructura en verde reveló una distribución homogénea del polvo en la matriz de ligante en todas las mezclas. Sin embargo a medida que se incrementó la carga cerámica se observaron zonas deficientes de ligante (“feedstock” A60)
- ❖ El diseño de un ciclo combinado de extracción con disolventes seguido de un ciclo de eliminación térmica permitió obtener piezas en marrón libres de defectos y acortar los tiempos de eliminación un 22% con respecto al ciclo puramente térmico (se redujo de 18 horas a 14 horas). Se empleó un modelo matemático para describir el proceso de eliminación con disolventes. El coeficiente de interdifusión a cortos tiempos de inmersión de las piezas en heptano a 60°C fue aproximadamente el doble del coeficiente de interdifusión a largos tiempos de inmersión, siendo 1.11 y 0.58 cm<sup>2</sup>/s respectivamente.
- ❖ Las piezas inyectadas y compactadas alcanzaron densidades del 98.7% tras la sinterización. Sin embargo las piezas compactadas mostraron una variación dimensional y una microestructura anisótropa. En contraste, las piezas obtenidas vía PIM mostraron una contracción y una microestructura más homogénea.

- ❖ El módulo y la resistencia a flexión de las piezas inyectadas mostraron una tendencia ascendente con la carga de polvo no observándose diferencias apreciables entre las piezas con un 58 y 60% en volumen de alúmina.
- ❖ La resistencia a flexión de las piezas inyectadas fue considerablemente superior (282 MPa) a la de las piezas compactadas (199 MPa).
- ❖ El empleo de altas presiones de inyección condujo a la obtención de piezas en verde con densidades superiores a las inyectadas a menor presión. Sin embargo, esto no se tradujo en una mayor densidad de las piezas finales que contrariamente fueron inferiores.
- ❖ El trabajo realizado permitió una transferencia de resultados a la empresa EuroOrtodoncia con la que se trabajó durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral. Se lograron producir por primera vez “brackets” dentales de alúmina mediante microinyección de polvos ( $\mu$ PIM). Las piezas obtenidas poseen la geometría final requerida para la aplicación al paciente sin necesidad de etapas de mecanizado, además tienen un excelente acabado superficial. Adicionalmente presentaron un buen desempeño durante ensayos de adhesión soportando fuerzas superiores a las de los “brackets” plásticos sin romper. En contraste, los “brackets” obtenidos mediante compactación uniaxial, pese a tener una geometría más sencilla, no mostraron una buena reproducción de la cavidad del molde reflejado en esquinas incompletas o defectuosas. Estas piezas requieren la aplicación de operaciones posteriores de mecanizado para lograr la forma final deseada.

